

Dossier scientifique et administratif présenté à la commission des thèses et habilitations de l'UFR de chimie de l'Université Paris VII en vue de la soutenance d'une

Habilitation à diriger des recherches

Précipitation d'hydroxydes et d'oxydes  
métalliques en solution aqueuse :  
vers le contrôle morphologique d'objets  
multi-échelles.

Jean-François Hochepped  
chargé de recherches ENSMP

Ecole des Mines de Paris, Centre Energétique et Procédés, Laboratoire Systèmes Colloïdaux  
dans les Procédés Industriels. 60 Bd Saint-Michel 75006 PARIS.

## SOMMAIRE

0.	Curriculum vitae.....	3
	Expérience.....	3
	Publications et communications scientifiques :.....	4
	Encadrement.....	9
	Participation à des jurys de concours ou d'examens.....	10
	Organisation d'événements :.....	11
	Enseignement:.....	12
1.	Présentation et contexte.....	13
2.	Approche de la précipitation.....	16
3.	Description des travaux:.....	20
	Nanoparticules de ferrite.....	20
	Hydroxyde de nickel et de cobalt.....	30
	Germanate d'hafnium.....	43
	Dioxyde de titane.....	46
	Boehmite.....	47
	Sulfure de zinc.....	53
4.	Perspectives :.....	55

## **0. Curriculum vitae**

Jean-François HOCHEPIED

Ecole des Mines de Paris

Centre Energétique et Procédés

Laboratoire Systèmes Colloïdaux dans les Procédés Industriels

60 Bd St-Michel 75006 Paris

Tél: 01 40 51 91 16

e-mail : hochepied@ensmp.fr

Statut actuel: chargé de recherches Ecole des Mines de Paris, en détachement du ministère de l'Education Nationale (agréé de chimie). Le statut de chargé de recherches est défini dans le Journal Officiel de la République Française du 21 juillet 2000 dans le décret n° 2000-677 daté du 18 juillet 2000. En pratique il s'agit d'un recrutement sur contrat à durée indéterminée avec l'Ecole des Mines, décidé directement par le directeur de l'Ecole sur proposition du chef de centre où le chercheur est affecté. Ce statut n'est donc pas similaire à celui de CR CNRS, ni à celui des maîtres-assistants à l'Ecole des Mines, fonctionnaires du Ministère de l'Industrie (MINEFI) qui sont assimilables aux maîtres de conférence de l'Université. Les autres statuts en vigueur pour les (enseignants-)chercheurs à l'Ecole des Mines sont CNRS (si les labos sont UMR) et ARMINES (privé, association gérant les contrats des centres).

## **Expérience**

---

**Depuis octobre 1999: Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Centre d'Energétique, Laboratoire Systèmes Colloïdaux dans les Procédés Industriels.**

- Responsable du laboratoire depuis juillet 2001, mise en place d'une activité nanomatériaux. Partenariats industriels dans différents domaines d'application : biotechnologie, cosmétique, charges pour polymères.
- Direction de thèses (3 à ce jour), encadrement de stagiaires DESS, Master, BTS et AFPA (équivalent BTS).
- Thématique principale : Synthèses de particules submicroniques, nanoparticules et matériaux nanostructurés par précipitation et cristallisation en solution aqueuse.

**1996-1999 : Thèse (CEA Saclay, DRECAM/SCM) et monitorat (Université Paris XI-Orsay)**

**Titre :** "nanoparticules de ferrites mixtes de cobalt et de zinc: évolution des propriétés magnétiques en fonction de l'occupation des sites.", thèse (Université Pierre et Marie Curie, Paris VI) soutenue en décembre 99.

1995-1996 scientifique du contingent (affecté à l'Université Paris VI).

1991-1995 Elève à l'Ecole Normale Supérieure de Cachan, département Chimie.

1995 **D.E.A.** de physico-chimie moléculaire (Université Paris XI)

1994 **Agrégation** de sciences physiques option chimie (rang:10)

### **Publications et communications scientifiques :**

---

Bilan au 01/06/08 : 17 articles dans des revues internationales à comité de lecture, 2 brevets, 9 publications dans des actes de congrès nationaux ou internationaux,

#### Articles:

- 1) « Control of the Size and Composition of Three Dimensionally Diluted Magnetic Semiconductor Clusters » L. Levy, J.-F. Hochepped and M.P. Pileni; J. Phys. Chem. (1996), Vol. 100, N° 47, pp 18322-18326.
- 2) « Magnetic properties of mixed cobalt-zinc ferrite nanoparticles » J.-F. Hochepped and M.P. Pileni, J.Appl. Phys. (2000), Vol.87, n°5, pp 2472-2478.
- 3) « Nonstoichiometric Zinc Ferrite Nanocrystals: Syntheses and Unusual Magnetic Properties » J.-F. Hochepped, P. Bonville and M.P. Pileni, J. Phys. Chem. B (2000), vol 104, pp 905-912
- 4) « X-ray Absorption Spectra and X-ray Magnetic Circular Dichroism studies at Fe and Co L<sub>2,3</sub> edges of mixed cobalt-zinc ferrite nanoparticles: cationic repartition, magnetic structure and hysteresis cycles » J.-F. Hochepped, Ph. Saintavit and M.P. Pileni, J. Mag. Mat. (2001), Vol.231, pp 315-322.

- 5) « Ferromagnetic resonance of nonstoichiometric zinc ferrite and cobalt doped zinc ferrite nanoparticles » J.-F. Hochepped and M.P. Pileni, J. Mag. Mag. Mat. (2001), Vol.231, pp 45-52.
- 6) « Influence of precipitation conditions (pH and temperature) on the morphology and porosity of boehmite particles » J.-F. Hochepped and P. Nortier, Powder Technology (2002) Vol.128, pp 268– 275
- 7) « Effect of the mixing procedure on aluminium (oxide)-hydroxide obtained by precipitation of aluminium nitrate with soda » J.-F. Hochepped, O. Ilioukhina and M.-H. Berger, Mater. Letters (2003), Vol. 57, pp 2817-2822
- 8) « Controlled Precipitation of Zinc Oxide Particles at Room Temperature » A. P. Almeida de Oliveira, J.-F. Hochepped, F. Grillon and M.-H. Berger, Chem. Mater. (2003), Vol 15(16); pp 3202-3207
- 9) « Nickel Hydroxide Stacks of Pancakes Obtained by the Coupled Effect of Ammonia and Template Agent » C. Coudun and J.-F. Hochepped, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 6069-6074
- 10) « Zinc oxide pompom-like particles from temperature-driven ammonia decomplexation » J.-F. Hochepped, A.P. Almeida de Oliveira, V. Guyot-Ferréol and J.-F. Tranchant, J. Crystal Growth 283 (2005) 156-162
- 11) « Surfactant effects on pH-controlled synthesis of nickel hydroxides » C. Coudun, F. Grillon and J.-F. Hochepped, Colloids and Surfaces A, 280 (2006) 23-31
- 12) « Synthesis of Hafnium germanate by co-precipitation routes » J. Balencie, L. Levy and J.-F. Hochepped, Thin Solid Films 515 (2007) 6298-6301
- 13) « Synthesis of  $\text{BaCeO}_3$  and  $\text{BaCeO}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  from mixed oxalate precursors » AP Almeida de Oliveira, J. Hafsaoui, J.-F. Hochepped, M.-H. Berger and Alain Thorel, Journal of the European Ceramic Society, 27 (2007) 3597-3600.

- 14) « Nanostructured Particles by Controlled Precipitation Techniques. Example of Nickel and Cobalt Hydroxides » C. Coudun, E. Amblard, J. Guihaumé and J.-F. Hochepped, Catalysis Today, 124 (2007) 49-54.
- 15) "Synthesis And Microstructure Of Novel TiO<sub>2</sub> Aerogel/TiO<sub>2</sub> Nanowire Composite » Y. Suzuki, M.-H. Berger, D. D'Elia, P. Ilbizian, Ch. Beauger, A. Rigacci, J.-F. Hochepped and P. Achard, NANO (sous presse)
- 16) "Surface modes in the infrared spectrum of hydrous minerals: the OH stretching modes of bayerite" E.Balan, M. Blanchard, J.-F. Hochepped, M. Lazzeri, Phys. Chem. minerals 35 (2008) 279-285
- 17) "Synthesis of hafnium germanate (HfGeO<sub>4</sub>) particles: impact of crystallization route on X/UV conversion properties », J. Balencie, L. Levy, J.-F. Hochepped ; Mat. Chem. Phys. 112 (2008) 546-550

Communications en congrès (l'orateur est souligné, les actes éventuels sont donnés en référence))

Orale Invitée :

- I) « Controlled Precipitation Techniques » C. Coudun, Ph. Carlach, A. Gaunand and J.-F. Hochepped, EMRS Fall Meeting 2006, symposium B (Varsovie)

Orales :

- II) " Control of the Size of Cobalt Ferrite Nanoparticles: Synthesis and Properties " M.P. Pileni, N. Moumen, J.F. Hochepped, P. Bonville and P. Veillet; J. Phys. IV France (1997), Vol.7, C1 pp505-506.
- III) " Précipitation d'hydroxydes et oxydes-hydroxydes d'aluminium. Contrôle de la structure et de la morphologie des poudres " J.F. Hochepped, colloque GP 2001, Nancy, in Récents Progrès en Génie des Procédés, Vol.15, n°80, pp 69-76 (2001).
- IV) " Room temperature precipitation of zinc oxide particles: building submicronic particles with nanocrystals" J.-F. Hochepped and A.P. Almeida de Oliveira; EMRS

Fall Meeting 2002 (Varsovie) in Solid State Phenomena (2003), Vol.94, pp. 171-176

- V) « Controlled Precipitation of Zinc Oxide Particles » J.-F. Hochepped and A.P. Almeida de Oliveira, 8th Conference on Colloidal Chemistry (Keszthely (Hongrie),2002 in *Progress in Colloid and Polymer Science*, 2004, n° 125, p.68-73.
- VI) "Precipitation of zinc oxide by ammonia decomplexation" HOCHEPIED, Jean-François; ALMEIDA DE OLIVEIRA, Ana Paula and GUYOT-FERREOL, Véronique.. In : Book of abstracts, Solid State Chemistry IV, Prague, République Tchèque, 13-17 septembre 2004, p. 91, ISBN 80-239-2480-X.
- VII) "Nickel Hydroxide Stacks of Nanopancakes." COUDUN, Corinne and HOCHEPIED, Jean-François. In : Book of abstracts, Solid State Chemistry IV, Prague, République Tchèque, 13-17 septembre 2004, p. 151, ISBN 80-239-2480-X
- VIII) « Precipitation of nickel hydroxides from nickel dodecylsulphate » C. Coudun and J.-F. Hochepped, EMRS Fall Meeting 2004 (Varsovie) in Solid State Phenomena Vol. 106 (2005) pp. 35-39
- IX) "Liposomes: support à la formation de capsules plus stables à base de polyélectrolytes réticulés ou de silice" M. Germain, L. Paquereau, M. Winterhalter, J.-F. Hochepped et D. Fournier in Ann Pharm Fr, 65 (2007) pp 134-141.
- X) « Cristallisation de nanoparticules d'anatase par transformation hydrothermale en batch et en continu. » K. A. Malinger, D. D'Elia, A. Maguer, M. H. Berger, A. Gaunand, J.-F. Hochepped, CRISTAL 5
- XI) "Synthesis of vanadium doped TiO<sub>2</sub> nanowires: thermal stability and photoactivity for hydrogen production by water splitting" D. D'Elia, Y. Suzuki, M.-H. Berger, J.-Ch. Valmalette, J.-F. Hochepped, Ch. Beauger, A. Rigacci, P. Achard., E-MRS Fall Meeting 2008

Posters (en congrès, hors journées industrielles ou de doctorants):

- i) “ Synthesis and characterization of  $\text{Cd}_{1-y}\text{Mn}_y\text{S}$  nanoparticles ”

L. Levy, J.F. Hochepiéd, M.P. Pileni. 70<sup>th</sup> Colloid and Surface Science Symposium, Potsdam, U.S.A. 96 : clusters, their role in material science.

- ii) “ Influence des conditions de précipitation (pH et température) sur la morphologie de particules de boehmite ” J.F. Hochepiéd, A. Karoui, V. Prévost et P. Nortier. 3<sup>ème</sup> colloque Science et Technologie des Poudres, Nancy (avril 2001)

- iii) Précipitation d'hydroxydes de nickel, effet d'interface.

COUDUN, Corinne; HOCHEPIED, Jean-François. Dans : Actes de la conférence Cristal 2, cristallisation & précipitation industrielle, Toulouse, France, 12-13 novembre 2003, p. 151-156.

- iv) Précipitation d'hydroxydes de nickel par décomplexation d'ammoniaque – morphologie et contrôle de phase.

COUDUN, Corinne et HOCHEPIED, Jean-François. Dans : Actes du colloque CRISTAL 3, cristallisation et précipitation industrielles, Ecole des Mines de Saint-Etienne, France, 24-25 novembre 2004, p. 134-139.

- v) "Synthesis of hafnium germanate ( $\text{HfGeO}_4$ ) by co-precipitation routes"

J. Balencie, L.Levy et J.F. Hochepiéd, EMRS Spring Meeting 2006 (Nice)

- vi) "Synthèse de germanate d'Hafnium par coprécipitation"

J. Balencie, L.Levy et J.F. Hochepiéd, Matériaux 2006 (Dijon).

vii) "Photocatalytic characteristics of Zinc Oxide particles precipitated from concentrated solutions at low temperatures", J.-F. Hochepiéd, A.P. Almeida de Oliveira, V. Guyot-Ferréol, J.-F. Tranchant, E-MRS Fall Meeting 2008.

#### Séminaires de laboratoire :

- interventions diverses dans des séminaires internes au Groupe des Ecoles des Mines (GEM).

- Séminaires externes au GEM:

CEA LIONS (Saclay) 30/11/04: « Précipitation d'hydroxyde de nickel » sur invitation de Th. Zemb

ICMCB (Bordeaux), 01/09/05: "Précipitation d'hydroxydes métalliques- exemples d'études sur l'hydroxyde de cobalt et l'hydroxyde de nickel" sur invitation de L. Guerlou-Demourgues.  
IPBS (Toulouse), 14/06/05 "La silice: chimie et applications en (nano)biotechnologie" sur invitation de D. Fournier.

IRCELYON (Lyon), 31/01/08 sur invitation de S. Daniele « Matériaux nanostructurés obtenus par sol-gel ou précipitation » en collaboration avec A. Rigacci (pour la partie sol-gel).



## **Encadrement**

---

Direction de thèses à l'ENSMP (par dérogation accordée par la direction de l'ENSMP):

1) Corinne Coudun : « Effets du dodécylsulfate sur la précipitation d'hydroxydes de nickel »,  
Thèse soutenue le 01/03/06

2) JérémY Balencie, « synthèse de nanoparticules photoactivables par rayons X » thèse  
soutenue le 08/01/08

3) Daniela D'Elia (en co-direction avec A. Rigacci, ENSMP/CEP) : « Dioxyde de titane  
nanostructuré pour la photoproduction d'hydrogène », thèse démarrée le 01/12/06.

Encadrement de stages (encadrement direct, hors stages avec encadrement délégué aux  
doctorants ou post-doctorants sous ma responsabilité) :

type	nom	dates	titre
AFPA	Olga ILIOUKHINA	11/03/02- 19/04/02	Etude de la précipitation d'hydroxyde et oxyhydroxyde d'aluminium.
AFPA	Aïcha EL ABBASSI	12/06/02- 24/07/02	Influence de la présence d'additifs et de certains paramètres de précipitation sur la synthèse d'oxyde de zinc
AFPA	Alexandre MONGIN	24/03/03- 09/05/03	Etude de l'influence des réactifs et du pH sur la synthèse d'oxyde de zinc
BTS	Matthieu VIGNIER	26/05/03- 18/07/03	Etude de certains paramètres sur la précipitation d'oxyde de zinc dopé au cobalt.
DESS	Louis JAY	../02/04-../08/04	Particules submicroniques et nanométriques pour

Lasers, Matériaux, Milieux Biologiques". Université Paris VII			applications médicales et cosmétiques
Master M2 Molécules, Matériaux, surfaces (Paris VII)	Edouard THIENOT		Nanoparticules pour la thérapie photodynamique
Master M1 Sciences et Technologies Mention Chimie Fondamentale et Appliquée (Paris VI)	Julie GUIHAUME	/04/06-11/07/06	synthèses de particules d'hydroxyde de nickel et de nickel métallique
Master M1 (Paris VII)	Nancy CALDEIRA	02/04/07-29/06/07	dioxyde de titane dopé
BTS	Sophie BAILLET	/05/07-13/07/07	Précipitation d'oxydes de cuivre : effet de tensioactif
BTS	Domitille FERREIRA	/05/08-/07/08	dioxyde de titane et silice: particules et enrobages

### **Participation à des jurys de concours ou d'examens**

- Jury de thèse (hors celles dirigées):

- 1) Matthieu Germain « Applications des Nanomatériaux en Biologie », Université de Toulouse, soutenue le 18/09/06
- 2) Maryline Moreno, « Synthèse en phase gazeuse de nanoparticules de carbone par plasma hors-équilibre », Thèse ENSMP soutenue le 14/12/06
- 3) Mohamed Kemal Mekki Berrada, « Synthèse d'agglomérats multi-échelles de sulfure de zinc par précipitation homogène », Thèse Ecole des Mines de St-Etienne soutenue le 20/07/07
- 4) Nicolas Marchet, « Synthèse et stabilisation de suspensions colloïdales d'oxydes en milieu organique : application à la préparation de matériaux hybrides organiques-

- Membre de jurys de concours de techniciens supérieurs (Ecoles des Mines, AFPA, BTS).  
Techniciens Ecole des Mines: Cette tâche épisodique (il y a un concours tous les deux ou trois ans, j'ai été jury en 2004 et 2007) consiste à co-rédiger l'épreuve écrite avec le second examinateur, à corriger les copies (nombre variable selon les postes) puis à préparer l'épreuve orale de TP en accord avec l'établissement qui l'accueille (matériel nécessaire etc...), et enfin à faire passer l'épreuve puis à établir le classement définitif.  
Jury BTS: une journée par an à l'ENSCPB: lecture des rapports et auditions de soutenances de stage d'environ 8 à 10 candidats.  
Jury AFPA: auditions de candidats soutenant leur stage.

- Metteur au point de l'épreuve de chimie du concours commun Mines-Ponts (depuis 2006). Cette tâche consiste à sélectionner des sujets (pour les trois filières) parmi les propositions reçues, les modifier si nécessaire, les faire tester et les finaliser.

### **Organisation d'événements :**

- Organisateur du Symposium A « Chemistry and Processes for the Design of Metal Oxide Nanoparticles », EMRS Fall Meeting 2007 (Varsovie). En collaboration avec N. Pinna et M. Niederberger. Voir <http://www.e-mrs.org/meetings/fall2007/A.html> et le compte-rendu dans le numero spécial de Eur. J. Inorg. Chem, 2008, 835.

Rédaction de la première annonce et de la page web, diffusion de l'annonce auprès de participants potentiels ciblés par recherche sur des bases de données, sur internet ou parmi des listes de participants à d'autres congrès aux thèmes proches, choix d'orateurs invités, recherche de sponsors, sélection des communications orales et des posters, finalisation du programme, gestion des requêtes même tardives et des contraintes des orateurs (invités ou non).

Le bilan du symposium me semble satisfaisant sur le plan de la diversité thématique et géographique des contributions. Les 14 conférenciers invités sont venus et ont souvent fait le plein de la salle. Le symposium affiche à la fin un budget excédentaire et environ 90 inscrits (les participants au congrès choisissent un symposium de rattachement préféré, ce qui sert en

fait à établir le budget, l'EMRS ponctionnant une somme correspondant au tarif réduit pour chaque participant). Les bénéfices viennent des sponsors et de la différence entre plein tarif et tarif réduit (appliqué aux doctorants) et servent à financer les invitations (aucun orateur invité n'a payé d'inscription, même réduite) et l'envoi aux participants du numéro spécial de l'EJIC qui fait suite au symposium. Forts de cette expérience nous avons obtenu un symposium (E) au spring meeting à Strasbourg en 2009, qui sera organisé principalement par N.Pinna (cf [http://www.emrs-strasbourg.com/index.php?option=com\\_content&task=view&id=259](http://www.emrs-strasbourg.com/index.php?option=com_content&task=view&id=259)).

- Participation à l'organisation de journées industrielles à l'Ecole des Mines de Paris :  
Journée Couleur (12/02/04), Journée Nanostructures (24/01/08)

Ces journées ont pour but principal de permettre aux industriels et aux centres de recherche de l'Ecole des Mines concernés par une thématique de se rencontrer et mieux se connaître via des présentations et tables rondes. J'étais chargé de la co-organisation de l'une d'elle ("Elaboration des nanomatériaux" pour la journée Nanostructures. Je suis chargé d'organiser l'ensemble de la journée 2009 (prévue le 22 janvier), cf <http://cmm.ensmp.fr/Nanominer/JI.htm> .

### **Enseignement:**

Il n'y a pas d'enseignement en chimie à l'Ecole des Mines de Paris (il existe juste une option Génie des Procédés). Mes activités d'enseignement sont donc ponctuelles. Je dois commencer en 2009 à participer à l'enseignement dans un cours d'option « nanomatériaux ».

- 2007 : conférence (2h) « nanoparticules par chimie des solutions » à L'Ecole des Mines d'Alès. Peut sembler anecdotique mais devrait se répéter puis se pérenniser à partir de 2009 (en parallèle du cours à l'Ecole des Mines de Paris).
- 2006 : responsable d'un module « Métiers de l'Ingénieur Généraliste » (MIG) : Energie Portable à l'ENSMP. Le MIG est destiné à un groupe d'une dizaine d'élèves en première année du cycle Ingénieur Civil à l'Ecole des Mines de Paris et correspond à une période de 3 semaines d'affilée comprenant conférences, visites de sites (industriels de préférence), Travaux Pratiques et mini-projets sur le thème choisi. Le responsable du MIG définit le thème et les mini-projets, organise les conférences et visites, encadre les mini-projets et la rédaction du rapport, prépare les élèves à la soutenance orale.

- 2005 : co-responsable d'un MIG « Luxe et Nanotechnologie » (il faut comprendre en fait "nanomatériaux et cosmétique", le choix du titre communiqué aux élèves étant le fait de la direction des Etudes et non des responsables des MIGs).
- 1996-1999 : monitorat à l'Université d'Orsay (Paris XI), chimie générale et chimie organique, TP et TD.

## **1. Présentation et contexte.**

Après ma thèse au CEA de Saclay consacrée aux nanoparticules de ferrites, je changeai complètement de contexte et de sujet pour aller en stage post-doctoral à l'Ecole des Mines de Paris. Le laboratoire « systèmes colloïdaux dans les procédés industriels » était alors dirigé par P. Nortier. En juin 2001 après la dissolution du Centre Réacteurs et Processus (CEREP) le laboratoire fut rattaché au centre d'énergétique (CENERG, rebaptisé Centre Energétique et Procédés (CEP) suite à la fusion). Le directeur du CENERG de l'époque, Renaud Gicquel, souhaita maintenir l'activité et après quelques entretiens avec les personnes concernées par l'avenir du laboratoire me proposa d'animer l'équipe et de définir un projet scientifique. A court terme il s'agissait donc de définir un positionnement thématique devant garantir un fonctionnement avec un budget équilibré, c'est-à-dire en obtenant des financements "extérieurs", principalement de partenaires industriels. Il m'était également demandé d'y parvenir de manière autonome en évitant les collaborations aussi bien externes qu'internes à l'ENSMP, au moins sur les premières années. La direction du centre avait en effet besoin de savoir si l'équipe était auto-suffisante pour générer une activité contractuelle minimale en partenariat avec des industriels et si le maintien d'une activité en chimie ou génie des procédés se justifiait. La direction du CENERG craignait que si nous nous réfugions trop derrière des collaborations (même internes au centre avec l'équipe de Sophia Antipolis) elle n'aurait aucune visibilité sur notre apport réel aussi bien contractuel que scientifique, et que nous aurions du mal à définir un projet scientifique et une nouvelle identité au laboratoire. Bien que cette stratégie nous ait confinés pendant quelques années dans un isolement relatif avec un volume d'activité très modeste, je pense avec le recul qu'elle était très sage et nous a permis de bien définir puis d'affirmer notre identité. Je fis alors un bilan des moyens humains et matériels, et des thématiques en cours pour réorienter l'activité. Outre un professeur de génie chimique, Alain Gaunand, et moi-même, je pouvais compter sur Ana Paula Almeida de Oliveira, une chercheuse arrivée du Brésil au moment de la dissolution du CEREP. C'est principalement avec elle que j'ai travaillé jusqu'à son départ récent dans un grand groupe

industriel. En raison de son activité historique en génie des procédés, le laboratoire disposait de nombreux réacteurs et de systèmes de burettes automatiques mais de très peu de moyens de caractérisation de particules: un granulomètre à diffraction laser, un diffractomètre à rayons X et un microscope....optique. Par chance, il existait au centre des matériaux d'Evry une solution interne à l'Ecole des Mines pour faire de la microscopie électronique à balayage et en transmission. Ainsi il me fallait déjà planifier des achats d'équipement de routine sur le budget investissement, année après année : four, porosimètre à adsorption d'azote, spectromètres UV-visible et infra-rouge, fluorimètre, zetamètre...et le remplacement du matériel vétuste ou cassé (granulomètre, centrifugeuse...). Quant aux thématiques, P.Nortier avait essayé de promouvoir le traitement des effluents aqueux par précipitation contrôlée afin de valoriser les précipités. Faute d'intérêt des industriels pour cette approche je décidai de ne pas insister dans cette voie qui d'ailleurs ne permettait guère d'études dans nos locaux et demandait des collaborations extérieures. J'observai que traditionnellement le laboratoire avait étudié ou développé des procédés pour synthétiser des particules d'oxydes simples, d'hydroxydes ou d'hydroxycarbonates, avec des partenaires industriels. Les études portaient sur le moyen d'obtenir des objets avec des caractéristiques spécifiques (granulométrie notamment...), souhaitées par un industriel qui produisait ces particules. Le laboratoire fonctionnait donc surtout en réaction à une idée ou un problème posé par l'industriel. Le laboratoire faisait des études de procédé sans avoir de compétences pour étudier dans le détail la nature et les propriétés physiques des particules synthétisées, ce qui expliquait la stratégie de limitation à des particules de nature chimique simple ainsi que le choix pour partenaires de producteurs et non pas d'utilisateurs de particules. C'est pourquoi nous avons commencé à développer une approche différente en essayant de proposer à des utilisateurs de nouveaux matériaux, en nous appuyant sur l'ensemble de nos compétences en précipitation.

Les thématiques ont alors cherché à valoriser des particules ou matériaux à plus forte valeur ajoutée et obtenus par des procédés que les industriels peuvent considérer comme simples, robustes et acceptables économiquement. Nous avons ainsi fait des particules à morphologie originale contrôlée, des particules à composition complexe (dopage, mixtes...), des objets multi-échelles, des (nano)particules enrobées...pour des industriels de divers domaines applicatifs : cosmétique, biotechnologie, catalyse, luminophores...

En pratique, j'ai surtout cherché à montrer l'intérêt de deux procédés de précipitation en solution aqueuse : double-jet à pH contrôlé et précipitation homogène par décomplexation d'ammoniac pour le contrôle morphologique de différents hydroxydes ou oxydes (hydroxyde

de nickel et oxyde de zinc principalement), en y ajoutant éventuellement des études sur l'effet du dodécylsulfate lors de ces précipitations.

Il y a deux façons possibles de proposer une synthèse de mes travaux ou de ceux que j'ai dirigés. La première consiste à choisir comme catégories les différents procédés, indépendamment du matériau. Cette solution aurait sans doute rendu le document plus agréable à lire et plus synthétique, mais aurait artificiellement découpé certaines études qui formaient un ensemble cohérent et indépendant du reste, notamment les principales : les travaux sur l'oxyde de zinc et la première thèse que j'ai dirigée, sur l'hydroxyde de nickel. J'ai donc adopté le plan (ou la liste) par types d'oxydes, option moins élégante mais plus fidèle à la réalité. En revanche la partie prospective s'articulera autour des procédés et non pas des matériaux, puisque mon objectif est d'exploiter et d'améliorer les moyens et les outils dont je dispose par un positionnement amont dans l'élaboration de matériaux fonctionnels.

J'ai organisé ce document en mentionnant d'abord les points-clés de ma propre thèse, puis la première thèse que j'ai dirigée (Corinne Coudun), intitulée « effets du dodécylsulfate sur la précipitation d'hydroxydes de nickel ». Je mentionne ensuite plus rapidement la deuxième thèse soutenue en janvier 2008, sans développer tous les aspects pour des raisons de confidentialité, et j'évoque la troisième « nanostructures à base de dioxyde de titane » dont je partage la direction avec Arnaud Rigacci, un collègue de mon centre (site de Sophia-Antipolis) et qui a débuté en décembre 2006. Je reviens ensuite sur mes propres travaux à l'ENSMF en développant la boehmite et surtout l'oxyde de zinc.

Quelques-uns de mes travaux ne sont pas mentionnés car ils restent confidentiels et n'ont pas fait l'objet de communications, mais ce qui figure dans le document suffit très largement pour avoir une idée représentative de mon activité. La recherche appliquée contractuelle et la reconstruction d'une équipe à deux ou trois individus ne sont pas forcément propices à un grand nombre de publications, ce que ne manquera pas de remarquer le lecteur. J'ajouterai même que jusqu'à une date récente l'Ecole des Mines n'incitait ni à publier beaucoup ni à passer l'habilitation à diriger des recherches, car le critère qui écrasait tous les autres était le chiffre contractuel. La situation a changé significativement depuis que l'Ecole des Mines n'est plus habilitée à délivrer des thèses mais doit se rattacher à une école doctorale et aussi depuis le regroupement de plusieurs écoles sous la marque commune PARISTECH : le souci d'améliorer la visibilité internationale des centres de recherche est aujourd'hui beaucoup plus présent à l'esprit de la direction qu'il y a quelques années. Le système dérogatoire dont j'ai bénéficié pour être directeur de thèse à trois reprises n'a donc plus cours et cela me pousse à passer une habilitation à diriger des recherches.

Après la discussion des travaux effectués par moi ou sous ma direction, je décrirai à traits grossiers comment je compte faire évoluer les thématiques de mon laboratoire, en faisant abstraction de toute contrainte et notamment de la pression contractuelle.

## **2. Approche de la précipitation**

Je ne ferai pas ici à proprement parler de revue bibliographique concernant la précipitation ni les matériaux considérés, mais tenterai de faire un point rapide du sujet en montrant en quoi mes travaux peuvent être liés par un fil conducteur.

Ce manuscrit traite de précipitation, et plus particulièrement de précipitation d'hydroxydes ou d'oxydes métalliques en solution aqueuse. La façon la plus triviale de réaliser cette opération consiste à injecter une base dans une solution de sel métallique (ou le contraire). Les hydroxydes ou oxydes présentent souvent un plateau de minimum de solubilité étendu sur quelques unités de pH, ce qui signifie qu'en pratique à moins de se trouver à la fin à des pH éloignés de ce plateau (soit en large défaut ou en large excès de base) et d'avoir malencontreusement redissous le précipité, il est relativement aisé de les précipiter quantitativement. Toutefois est-il simple de contrôler les particules résultant de cette opération ? La précipitation ainsi appliquée est relativement brutale et dès les premières gouttes versées une forte sursaturation peut apparaître localement dans la zone de jet. Ce qui précipite alors est le plus souvent un amorphe, qui va ensuite se transformer (ou non, d'ailleurs) dans le "bulk". Tout au long de l'injection, on observe la nucléation de solide dans la zone d'injection, tandis que simultanément l'amorphe précipité commence à se transformer dans des conditions physicochimiques qui varient continûment ne serait-ce qu'en valeur de pH. Dans ces conditions il semble difficile d'espérer un bon contrôle des caractéristiques des particules finales surtout si l'amorphe se transforme par un processus de dissolution suivie de recristallisation, processus sensible au pH. Toutefois ce passage fréquent par un amorphe et/ou des phases métastables avant la phase finale (règle des états successifs d'Ostwald) peut être mis à profit à condition d'obtenir l'amorphe par injection rapide bien contrôlée. Dans ce cas en effet l'amorphe va se transformer de façon homogène dans les conditions de pH obtenues après injection, et c'est sa solubilité à ce pH "bulk" qui va déterminer la sursaturation (si on fait abstraction d'états intermédiaires avant le produit final), qui sera donc homogène dans tout le volume. Il est ainsi beaucoup plus légitime d'espérer un contrôle des particules finales (en termes de distribution de taille), surtout si leur nucléation est homogène. Dans ce contexte de sursaturation modérée il est plutôt fréquent d'obtenir des particules assez grosses



et rarement des nanoparticules. Toutefois le mécanisme par redissolution-reprécipitation n'est pas le seul possible, l'amorphe peut aussi se réorganiser par voie solide : le contrôle des conditions de sa précipitation sont alors aussi décisives sur sa réactivité, par exemple via l'incorporation de cations ou anions provenant des sels de départ, de la sursaturation et du pH qui influent sur la taille et la surface des objets précipités...On peut décider de transformer l'amorphe (à la suite dans le même réacteur ou après récupération et lavage) dans des conditions très différentes de celles relatives à sa précipitation (pH et température notamment), ce qui offre un levier supplémentaire pour espérer contrôler les particules par la "réactivité" de l'amorphe qui joue alors le rôle de précurseur solide pouvant cristalliser par dissolution-précipitation ou par voie solide. Des études cherchant à évaluer les effets découplés des conditions de précipitation de l'amorphe et des conditions de transformation prennent alors tout leur sens comme cela a d'ailleurs été fait au laboratoire dans la thèse de WL Lim (2000) sur la précipitation d'hydroxyde de cobalt. L'injection en simple jet rapide n'est pas très facile à mettre en oeuvre et il n'est malgré tout pas sûr d'obtenir un amorphe homogène, surtout que la solution injectée (usuellement c'est la base) est souvent très concentrée et peut donc présenter une certaine viscosité rendant probables des effets locaux de type réaction en surface de goutte. Afin de s'affranchir de ce genre de problème une première option consiste à injecter les deux solutions simultanément en deux points assez éloignés dans un fond de cuve<sup>1, 2</sup>. Selon les conditions, cette technique n'implique pas forcément que la nucléation se passe dans le bulk, elle peut très bien être toujours localisée près d'une zone de jet, mais au moins il est possible en contrôlant les débits et en utilisant une burette automatique de stabiliser très précisément le pH du bulk depuis le début de l'injection jusqu'à la fin du temps de mûrissement choisi. Donc dès qu'elles quittent la zone de jet les particules se retrouvent toutes dans les mêmes conditions de transformation s'il s'agit d'amorphe ou de croissance s'il s'agit de la phase finale. A la fin, il est fréquent d'observer des particules homogènes dont certaines caractéristiques (taille ou morphologie) dépendent fortement du pH. J'ai abordé l'impact des procédures de mélange sur le produit final dans le cas de la précipitation de boehmite<sup>3, 4</sup> et d'hydroxyde de nickel<sup>5</sup>, et l'impact du pH en conditions de double-jet dans le cas de la précipitation de l'oxyde de zinc<sup>6</sup> et de l'hydroxyde de nickel<sup>5</sup>. Il peut être également très intéressant de disposer de toute une gamme d'amorphes précipités à différents pH en double-jet. J'ai montré dans mes études sur la boehmite qu'il était ainsi possible de produire des amorphes de réactivité différente<sup>4</sup>, dont certains pouvaient cristalliser en boehmite à température ambiante en 24h tandis que d'autres ne subissaient aucune évolution dans les mêmes conditions. La thèse de Daniela d'Elia reprend cette idée en

cristallisant en conditions hydrothermales des précipités amorphes d'oxyhydroxydes de titane obtenus à pH contrôlé.

Il est également possible de précipiter des particules sans mélanger: la précipitation dite homogène est alors le plus souvent réalisée par chauffage (progressif ou rapide) et les mécanismes concernés peuvent être:

- la décomposition d'une molécule libérant la base in-situ. L'exemple probablement le plus étudié est la décomposition de l'urée (chauffage relativement modéré à 80°C ) appliquée à la précipitation d'hydroxydes ou hydroxycarbonates. Au laboratoire cette technique a été appliquée à la synthèse de particules sphériques d'hydroxycarbonate d'yttrium amorphe, précurseur d'oxyde d'yttrium (thèse S. Neveu, 1995). En général par cette technique les particules obtenues sont micrométriques, amorphes (hydroxycarbonates) et constituées de nanoparticules agglomérées. Cette technique a été couplée dans la littérature avec des effets template du dodécylsulfate pour former des aluminés mésoporeuses<sup>7-11</sup>, des nanotubes d'oxydes de terre rare<sup>12</sup> ou des microtubes d'hydroxyde et oxyde de nickel<sup>13</sup>. Néanmoins ces travaux initiés par Yada et ayant abouti à une « recette » universelle présentent l'inconvénient de consommer des quantités astronomiques d'urée par rapport au sel métallique (rapport de 30 :1), sans parler des étapes délicates de lavage du template qui peuvent dégrader l'architecture obtenue.

- la thermohydrolyse, en conditions acides. La solubilité de certains cations diminue dramatiquement à chaud et il est ainsi possible de précipiter les hydroxydes ou les oxydes correspondants. Un exemple célèbre est la thermohydrolyse de solutions de Ti(IV) en dioxyde de titane, anatase ou rutile selon les conditions et les précurseurs<sup>14</sup>. Le laboratoire a eu l'occasion de travailler sur ce procédé pour former du dioxyde de titane en continu (thèse G. Raskopf 1990) dans le cadre d'une collaboration industrielle.

- la déstabilisation de complexes amminés en conditions basiques. L'ammoniac permet de solubiliser à froid de grandes quantités de cations d'éléments de transition. Si l'équilibre est déplacé dans le sens de la décomplexation, il est possible de générer en milieu basique une forte sursaturation et de précipiter quantitativement des (hydr)oxydes de façon homogène. Il y a deux façons simples d'y parvenir: 1) le chauffage (à plus de 60°C) en système fermé 2) l'évaporation d'ammoniac dans l'atmosphère (éventuellement assistée par bullage de gaz dans la solution), entraînant la décomplexation via les équilibres en solution et l'équilibre entre l'ammoniac dissous et sa vapeur dans les bulles et au-dessus de la surface libre. Evidemment une troisième façon consiste à évaporer l'ammoniac à la fois en chauffant et en laissant le système ouvert. C'est simple en pratique pour produire des particules, mais difficile à analyser

en raison du double effet de l'évaporation et de la température sur la force motrice de la réaction. Cette technique avait été abordée dans une thèse sur la précipitation d'hydroxyde de nickel<sup>15</sup>, je l'ai adaptée à l'oxyde de zinc<sup>16</sup> en faisant varier la basicité des précurseurs pour changer la réactivité du système, et également à l'hydroxyde de nickel en étudiant l'influence des précurseurs et plus particulièrement les didodécylsulfates de nickel et de cobalt<sup>17, 18</sup>, mettant ainsi en évidence un effet template comme Yada<sup>7-12, 19-21</sup> l'avait observé en décomposition de l'urée. L'avantage de ma méthode est toutefois que les complexes amminés sont chargés positivement et interagissent électrostatiquement très fortement avec le dodécylsulfate (à tel point qu'on obtient souvent du  $M(DS)_2(NH_3)_{4-6}$  insoluble dans l'eau), et que le milieu est basique ce qui est favorable à la précipitation quantitative d'hydroxydes.

Au terme de ces considérations il semble assez naturel de privilégier les systèmes d'injection double jet et la précipitation homogène si on souhaite obtenir des particules calibrées. Souvent elles sont de taille submicronique mais parfois aussi nanométrique. Dans le cas de particules assez grosses, il existe souvent au moins deux échelles caractéristiques: la première échelle est définie par la taille des nanocristaux, en général inférieure à 30nm, la seconde éventuelle par une orientation et/ou organisation visible en paquets de ces nanocristaux et la troisième échelle par les particules submicroniques ou micrométriques elles-mêmes. Parfois on parle d'une quatrième échelle liée à l'agglomération mais je ne la développerai pas car il semble qu'elle soit simplement (si on ose dire) imposée par l'hydrodynamique (échelle de Kolmogorov). Ces objets multi-échelles ont été décrits dans le cas célèbre de la précipitation homogène de sulfure de zinc par décomposition de thioacétamide<sup>22</sup> sur laquelle j'ai d'ailleurs travaillé, et je les ai également rencontrés lors de la précipitation double-jet de l'oxyde de zinc à pH contrôlé<sup>6</sup> et de la précipitation homogène par décomplexation d'ammoniac (oxyde de zinc<sup>16</sup> et hydroxydes de nickel<sup>18</sup> et de cobalt<sup>17</sup>, avec effet éventuel du dodécylsulfate). Ces objets multi-échelles obtenus en solutions aqueuses constituent à mon sens un sujet à approfondir. La synthèse de particules en solution aqueuse est actuellement délaissée dans les laboratoires au profit de la chimie en solution non-aqueuse. En effet cette dernière (hydrolytique ou non), s'avère extrêmement puissante pour obtenir des nanoparticules homogènes, calibrées, parfois fonctionnalisées lors de la synthèse même et conséquemment souvent bien dispersées. Cette capacité à produire des nanoparticules monodisperses isolées semble souvent hors de portée de la chimie en solution aqueuse où les objets sont souvent moins homogènes, moins monodisperses et plus agglomérés. La chimie non aqueuse réussit à l'occasion à jouer à l'échelle nanométrique pour réaliser des alignements par attachement orienté, produisant par exemple des nanofils ou des multipodes<sup>23</sup>, mais le contrôle de deux

échelles très distinctes ne semble pas toujours compatible avec la forte désactivation des surfaces des nanoparticules inhérente à ces méthodes. Les objets multiéchelles présentent l'intérêt de pouvoir coupler des propriétés liées à des dimensions différentes: par exemple à l'échelle nanométrique des propriétés optiques dépendant de l'échelle la plus petite (absorption ou luminescence) à des propriétés de transport/transfert dépendant des échelles supérieures et de la connectivité des objets à grande échelle (il peut s'agir de séparation et de transfert de charges dans le matériau, de transfert entre le milieu et le matériau (transfert de protons, de lithium etc..dans les matériaux pour batteries) et de diffusion dans le milieu extérieur (dans la porosité, elle aussi multi-échelles, induite par l'empilement des objets). Ainsi on comprend que les objets multi-échelles sont utiles dans le but d'optimiser la nanostructure de photocatalyseurs, électrodes, membranes.... à condition de prendre en compte tous les phénomènes intervenant dans leur efficacité globale. Un autre intérêt des particules multi-échelles réside dans la possibilité de travailler avec des poudres plus facilement que pour les nanoparticules isolables dont la manipulation est plus problématique. La chimie en solution aqueuse permet de produire assez fréquemment de tels objets multi-échelles, avec ou sans agent « template ». par précipitation homogène. Ces procédés sont en général simples, peu coûteux, faciles à adapter à une production industrielle et ils risquent moins que les procédés non-aqueux de poser des problèmes de sécurité ou d'environnement. Par conséquent même s'il existe encore des équipes innovantes dans le domaine des particules « simples » obtenues par voie aqueuse (on peut distinguer par exemple les travaux du groupe de JP Jolivet sur le contrôle morphologique de nombreuses particules d'oxyde), les objets multi-échelles semblent promettre un meilleur avenir à la chimie en solution aqueuse, en termes de publications et d'applications. C'est ainsi que je me suis progressivement approché de cette thématique et que je compte la développer à l'avenir.

### **3. Description des travaux:**

#### **Nanoparticules de ferrite<sup>24-27</sup>**

Thèse: (1996-1999): "Nanocristaux de ferrites mixtes de cobalt et de zinc".

Après mon stage de DEA sur les nanoparticules de  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ <sup>28</sup> je travaillai pendant mon année de scientifique du contingent sur les ferrites de cobalt pour compléter une thèse (N. Moumen) et conclure sur certains résultats. J'enchaînai alors sur une thèse au CEA, DRECAM/SCM (Saclay) sous la direction de Pr. Pileni. C'est en lisant la littérature sur les

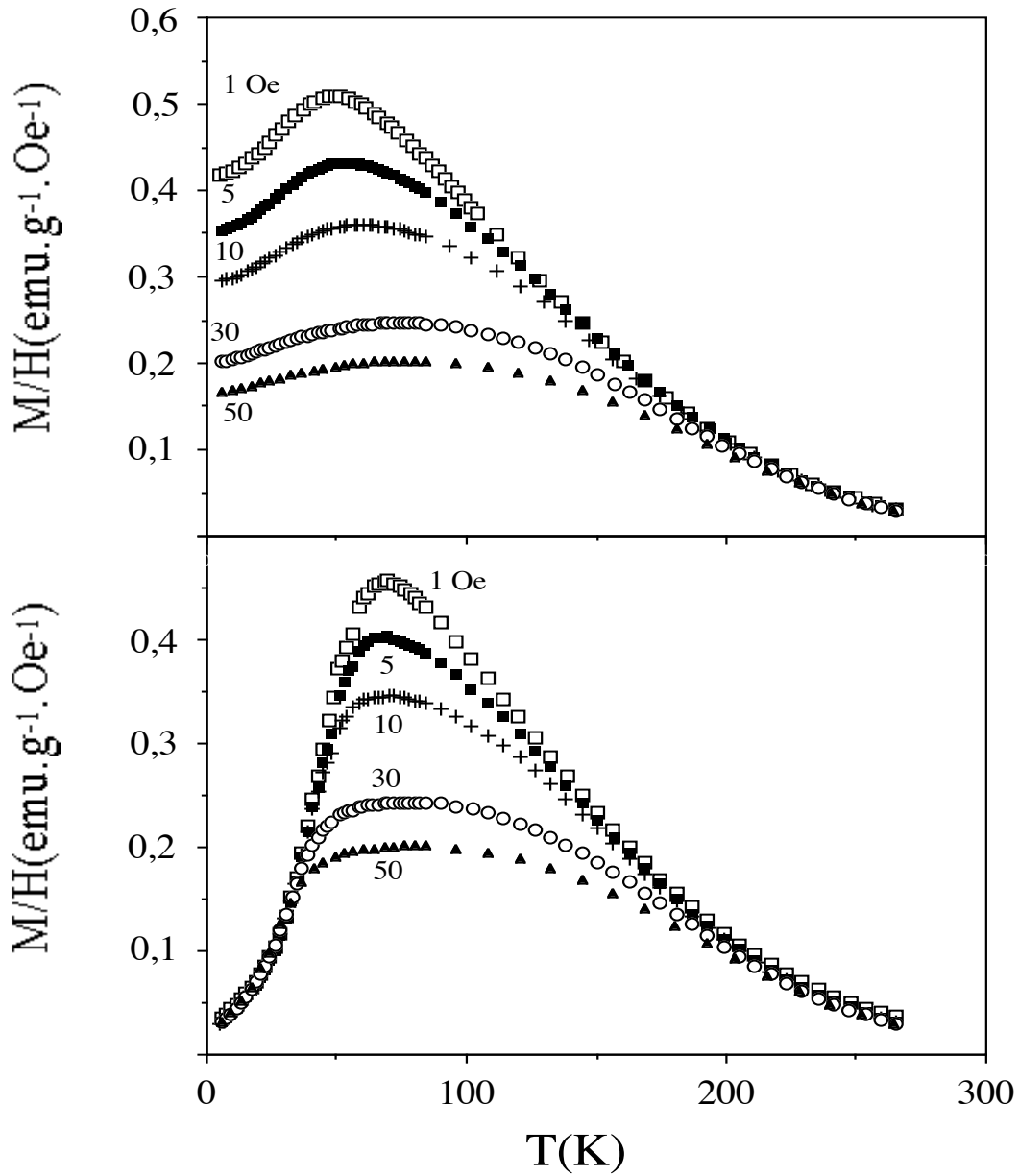
ferrites mixtes à l'état massif<sup>29</sup> que j'ai trouvé intéressant d'essayer de transposer à l'échelle des nanoparticules les études sur l'évolution des propriétés magnétiques en fonction de la composition. Mme Pileni m'a laissé relativement autonome pour traiter ce sujet, ce qui justifie à mon sens que je le développe un peu dans ce document. Je partis naturellement du ferrite de cobalt bien connu au laboratoire, et choisis d'étudier l'influence du remplacement de  $\text{Co}^{2+}$  par  $\text{Zn}^{2+}$  non magnétique. Pour le massif stoechiométrique ordonné (avec tout le cobalt en site octaédrique et le zinc en site tétraédrique) l'évolution des propriétés magnétiques avec la composition relative en zinc et cobalt (aimantation, anisotropie magnétocristalline, canting à forte teneur en zinc et antiferromagnétisme du ferrite de zinc) était bien connue, mais dans le cas des nanoparticules de 3-4nm de diamètre rien n'indiquait qu'on observerait des comportements similaires: déjà elles étaient non stoechiométriques (excès de fer) avec la méthode employée, le fait que les ions cobalt et zinc se mettent sur leurs sites préférentiels n'avait rien d'évident en considérant la méthode de préparation (aucun recuit), et les effets de surface étaient déjà bien connus pour perturber les propriétés magnétiques<sup>30-34</sup>. A l'époque l'activité du laboratoire était équilibrée entre trois types de matériaux: les sulfures (de cadmium ou de zinc) dopés, les ferrites et les particules métalliques. La démonstration de contrôle de taille par les systèmes micellaires était faite, et les études se consacraient beaucoup au contrôle de composition (dopage ou phases mixtes). Mon sujet se plaçait donc dans cette logique. En consultant les publications récentes de mon laboratoire de thèse j'ai l'impression qu'à présent l'activité sur les particules métalliques, leur contrôle morphologique et leur auto-organisation s'est totalement imposée.

L'objectif de ma thèse était de montrer la faisabilité d'obtention de nanoparticules de ferrites mixtes de cobalt et de zinc de taille et composition contrôlée, de les caractériser et d'étudier l'évolution de leurs propriétés magnétiques en fonction de leur composition à taille fixe.

Pour effectuer les synthèses, j'ai repris les conditions expérimentales des systèmes micellaires directs à base de dodécylsulfate (DS) ayant déjà produit avec succès le ferrite de cobalt<sup>35</sup>, en remplaçant juste  $\text{Co}(\text{DS})_2$  par des proportions variables  $y\text{Co}(\text{DS})_2 + (1-y)\text{Zn}(\text{DS})_2$ . Le contrôle de composition évalué par de multiples pointés EDS nous a permis d'affirmer que la composition des particules en Fe, Co et Zn correspondait aux proportions utilisées pour la synthèse. Il a été possible d'obtenir ainsi des particules dont les distributions en taille (comptage de 350 à 500 particules sur des tirages des clichés de Microscopie Electronique en Transmission MET) suivent une loi lognormale avec  $D_0 = 2,8\text{nm}$  pour toute composition et  $D_0 = 3,7\text{nm}$  pour  $y \leq 0,40$  (dans d'autres conditions de concentration de réactifs), et des

déviations standard voisines de  $\sigma=0,23$ . Donc nous avons deux tailles caractéristiques avec des compositions variables.

A partir de là, j'ai mesuré pour chaque échantillon la courbe d'aimantation à 3K, l'évolution thermique de l'aimantation à saturation et l'aimantation zero field cooled-field cooled (ZFC-FC) sous champ faible. Les ZFC-FC des échantillons riches en zinc présentaient des anomalies par rapport aux prévisions de modèles simples (macrospin et anisotropie uniaxiale): valeur de susceptibilité  $M/H$  beaucoup trop élevée, présence d'un pic dans la FC, forte dépendance en  $M/H$  des courbes ZFC-FC pour des champs très faibles (1 à 50 Oe)... Bref tout se passait comme si ou bien le champ subi était beaucoup plus élevé que le champ appliqué, ou bien l'aimantation était beaucoup plus élevée que celle mesurée à saturation à haut champ. Ces anomalies disparaissant progressivement lorsque le zinc est remplacé par le cobalt, elles ont été attribuées à un comportement intrinsèquement lié à la nature ferrimagnétique très diluée des particules.



**Figure 1.: effet du champ appliqué sur les courbes FC (haut) et ZFC (bas) de l'échantillon de nanoparticules de ferrite de zinc  $D = 3,7$  nm.**

Afin de simuler les ZFC-FC selon un modèle simple<sup>36, 37</sup> malgré les anomalies sur les ferrites riches en zinc, outre la variation thermique de l'aimantation à saturation j'introduisis la variation thermique de la densité d'anisotropie, mesurée par des mesures de résonance ferromagnétique (RFM) sur échantillons texturés selon la méthode mise au point peu de temps auparavant par F. Gazeau et al.<sup>38</sup>. En approfondissant l'approche expérimentale de ces auteurs, notamment en dispersant les particules dans des solvants gelant à différentes températures, j'ai

conclu que cette méthode permettait d'établir la loi de décroissance linéaire de l'anisotropie magnétique avec la température (la température d'annulation ne dépend que de la nature des particules et pas de la matrice) mais ne permettait pas de caler précisément la valeur de la densité d'anisotropie à 0 K,  $K(0)$ , qui variait expérimentalement d'un facteur 5 selon les solvants choisis. Cela peut se comprendre: la solidification de la matrice sous champ reste un phénomène peu contrôlé provoquant probablement des alignements de particules (et pas seulement une rotation de leur axe de facile aimantation) risquant d'introduire des termes d'énergie d'interaction non pris en compte dans les modèles. J'ai donc considéré plus fiable d'estimer  $K(0)$  par spectroscopie Mössbauer ou des mesures d'aimantation à bas champ ZFC. En outre comme je ne disposais que d'un cryostat à l'azote pour la RFM mes variations linéaires n'étaient établies qu'à des températures supérieures à 77 K. Toutefois pour les températures inférieures, l'introduction de la loi de décroissance linéaire trouvée par RFM permet d'ajuster parfaitement la décroissance du champ hyperfin mesurée par spectroscopie Mössbauer en modifiant la loi de Morup<sup>39</sup>, ce qui tend à valider indirectement l'utilisation de cette loi sur toute la plage de température. A l'aide d'une feuille de calcul Excel, je simulai alors simultanément (et manuellement) les deux courbes ZFC et FC en ajustant un certain nombre de paramètres (6 en tout: 2 pour la distribution en taille, 2 pour l'aimantation à saturation: valeur à  $T=0$  K et température où elle s'annule selon une loi de Bloch<sup>40</sup>, 2 pour l'anisotropie volumique: valeur à 0 K et température où elle s'annule selon une décroissance linéaire), en n'autorisant pas trop d'écart par rapport aux valeurs déterminées expérimentalement. Je pus obtenir des ajustements très corrects (notamment à forte teneur en cobalt) et donc évaluer  $K(0)$ , que je recoupai à d'autres méthodes (Mössbauer, RFM). En rédigeant cette habilitation il m'est apparu assez évident que ma façon d'introduire la variation thermique du moment à saturation dans la FC est incorrecte, cela m'avait échappé ainsi qu'aux relecteurs de ma thèse et de l'article du Journal of Applied Physics, mais en fait les conséquences sur les paramètres d'ajustement ne doivent pas être trop lourdes car la variation thermique de la densité d'anisotropie a de toute façon plus d'impact que celle du moment à saturation, sans oublier que de toute façon la simulation des ZFC reste correcte.



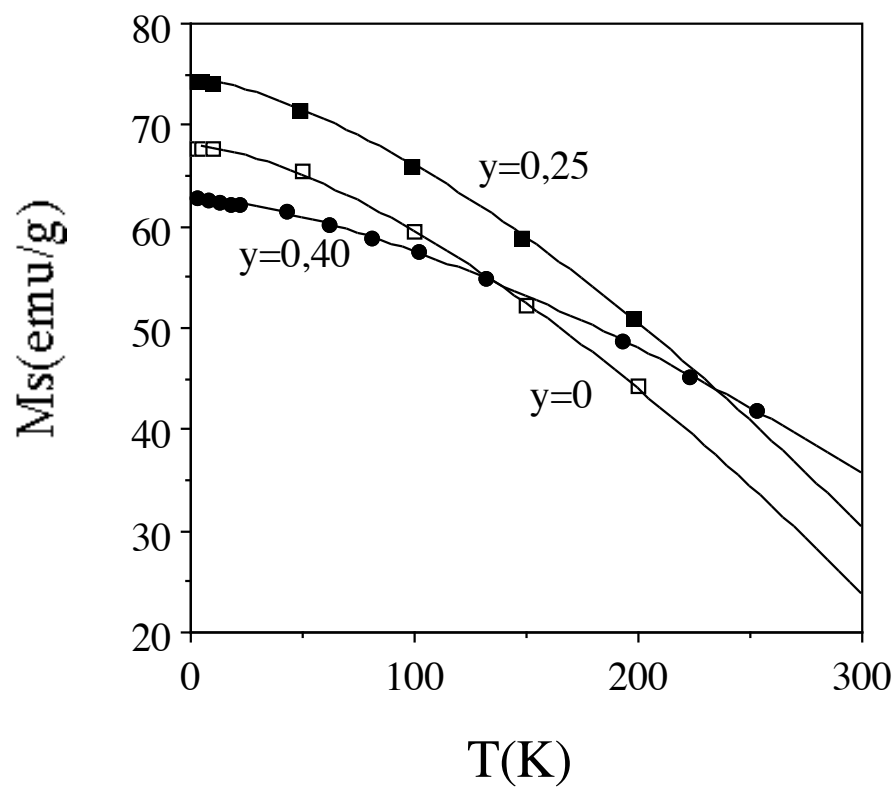
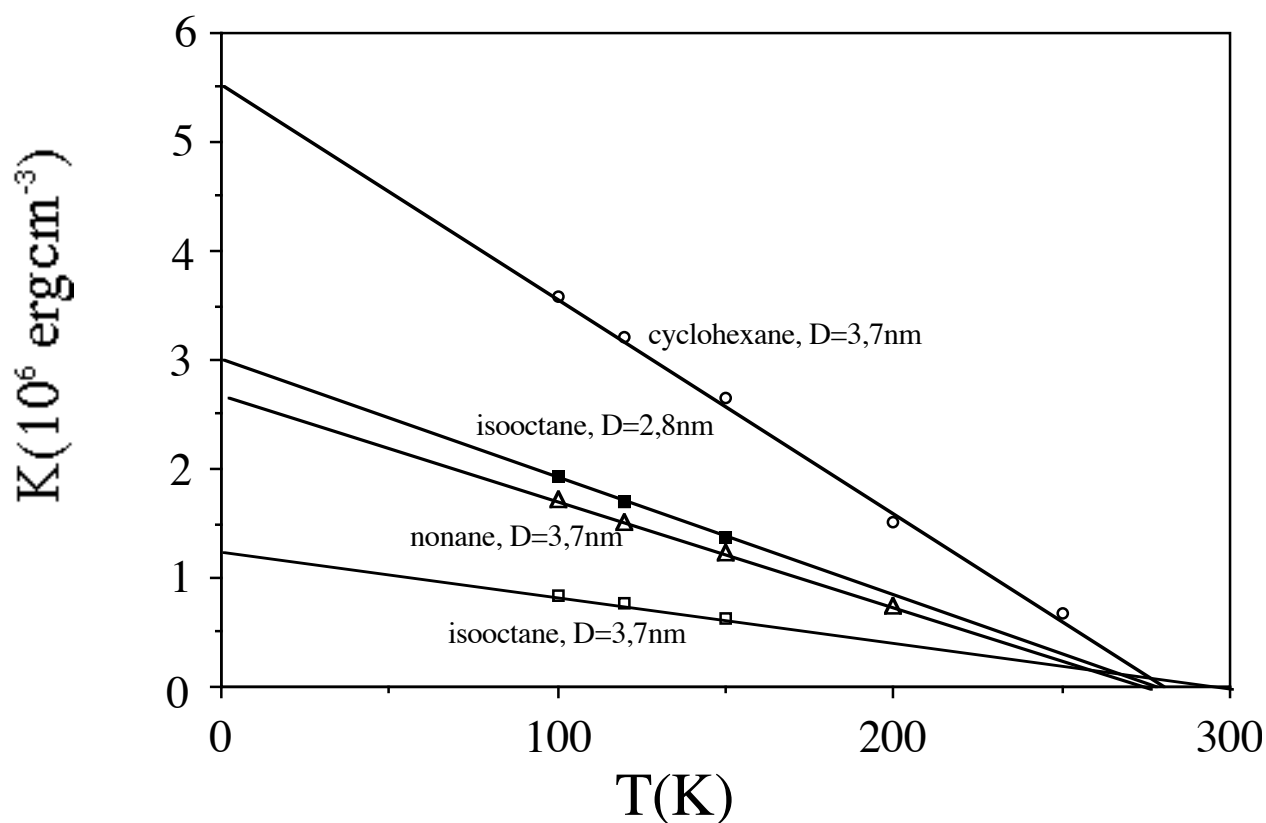
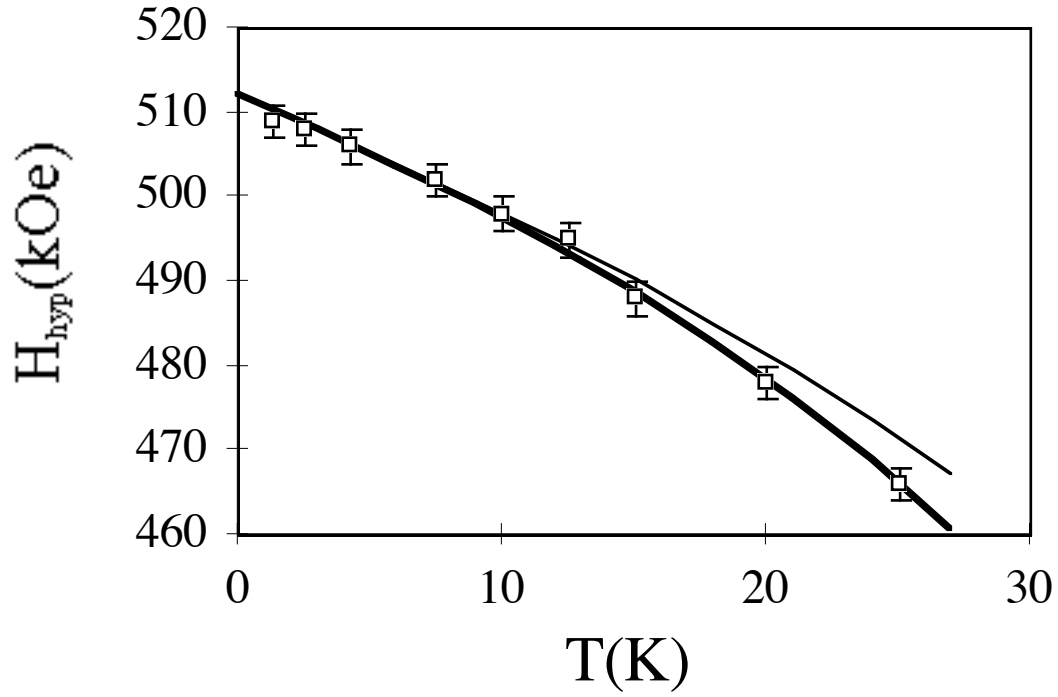


Figure 2. : Evolution de l'aimantation à 5T en fonction de la température pour des particules de 3,7 nm de diamètre environ à différents  $y$ . Le trait plein représente l'ajustement par une loi de Bloch.



**Figure 3.: Variation thermique des constantes d'anisotropie déduites par mesures de résonance ferromagnétique sur des échantillons de nanoparticules de ferrite de zinc orientées sous champ magnétique dans différents solvants refroidis jusqu'à solidification.**



**Figure 4.: Variation thermique du champ hyperfin pour des nanoparticules de ferrite de zinc de diamètre moyen 2,8 nm (carrés blancs) et ajustement par la loi de Mørup en considérant  $K$  constante (trait fin) et en considérant une variation thermique de la constante d'anisotropie  $K(T) = K(0)(1-T/300)$  (trait épais).**

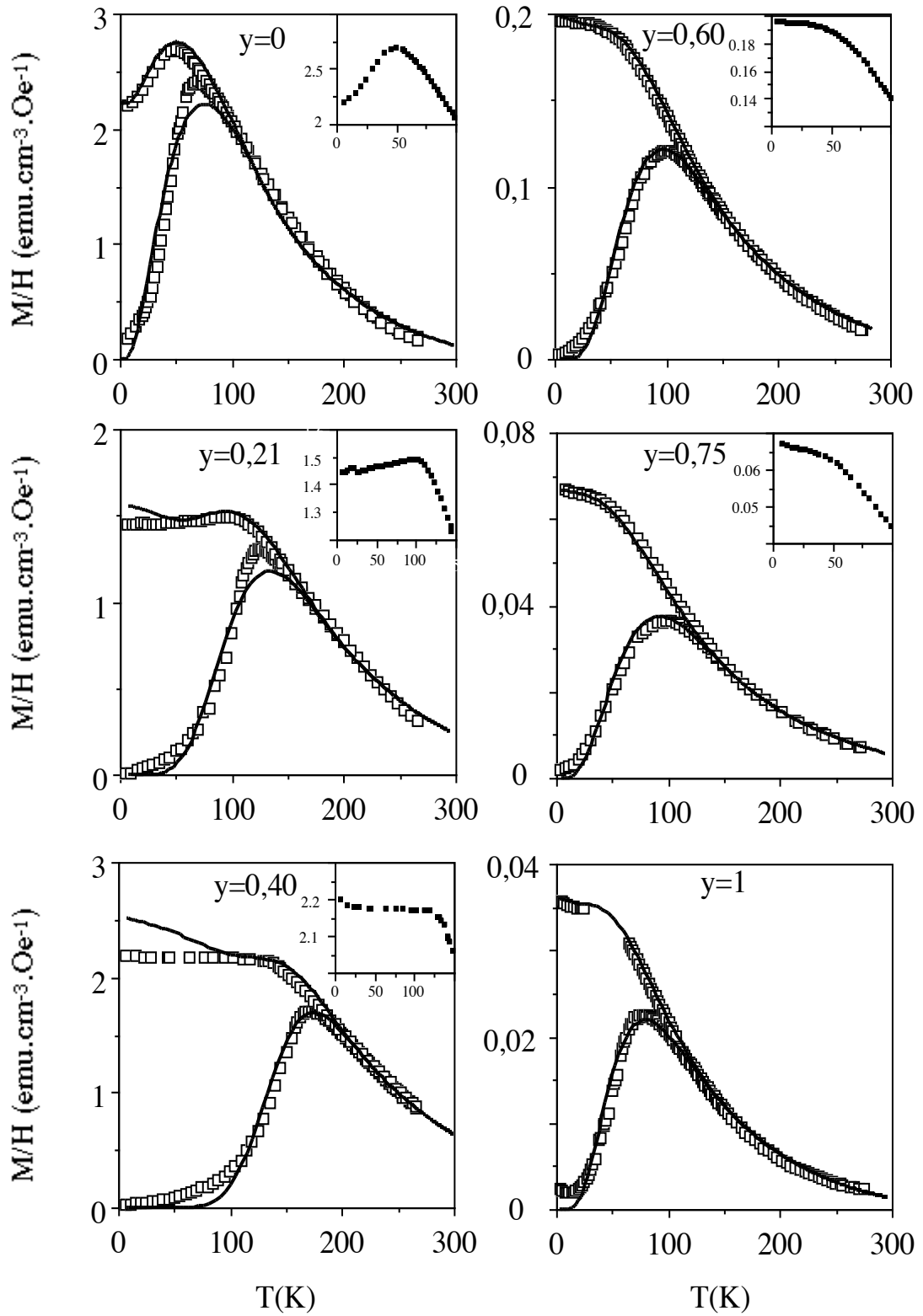


Figure 5.: Courbes ZFC-FC des échantillons obtenus par les synthèses C à différents  $y$  (carrés blancs). En trait continu: simulation des courbes.

Parmi les conclusions importantes, j'ai montré qu'il était raisonnable d'estimer que l'anisotropie magnétique était surfacique pour le ferrite de zinc et volumique pour les mixtes contenant du cobalt, et que les particules avec la plus grande anisotropie magnétocristalline étaient de composition 40% Co/60% Zn et non pas 100% Co, ce qui n'est pas choquant en raison des désordres sur la répartition cationique (c'est surtout le cobalt en site octaédrique qui confère une forte anisotropie magnétique).

J'ai donc surtout introduit dans ma thèse une méthode pour caractériser les propriétés magnétiques de nanoparticules (notamment les ZFC-FC) reposant sur l'introduction des variations thermiques de la densité d'anisotropie  $K$  et du moment à saturation  $M_s$  dans les simulations de ZFC-FC, ce qui permet d'évaluer raisonnablement  $K(0)$  et de comparer la distribution en volume mesurée et la distribution simulée (correspondant à la distribution de barrières d'énergie). Sur ce dernier point j'ai souvent observé des distributions simulées plus étroites que celles observées, toutefois les variations thermiques introduites réduisent nettement l'écart entre les deux au point de le rendre, à mon avis, acceptable. Vers la fin de ma thèse, j'ai constaté que certains auteurs<sup>41</sup> se satisfaisaient de déduire des courbes ZFC-FC une distribution de barrières d'énergie en présentant cela comme une nouveauté, alors qu'il s'agit d'une régression manifeste par rapport aux modèles de Gittleman et Sappey repris dans ma thèse qui s'efforcent de relier cette distribution à une distribution physique (celle des volumes des particules, en l'occurrence). Une difficulté pratique d'importance cruciale réside aussi dans la préparation des échantillons (dispersions dans un polymère, en général): en effet il est difficile d'établir que les particules sont bien dispersées sans subir l'influence magnétique des voisines. Dans le cadre de ma thèse j'ai estimé que les dispersions étaient satisfaisantes et comparé différentes préparations (en allant jusqu'au cas des poudres), toutefois il me semble difficile de prétendre que les échantillons étaient tous exempts de petits agglomérats ce qui ajoute une difficulté et peut rendre un peu absurdes les interprétations trop poussées des paramètres d'ajustement. Il semble raisonnable de penser que les échantillons étaient dispersés de la même façon (que les particules puissent être considérées comme isolées ou non) et les comparaisons des valeurs de ces paramètres restent valides à mon avis.

Afin de corréler les propriétés magnétiques à la structure et notamment la répartition cationique du cobalt et du zinc, j'ai eu la chance de pouvoir collaborer avec P.Bonville (CEA/SPEC) pour la spectroscopie Mössbauer, Ph Saintavit (UPMC) pour le dichroïsme magnétique circulaire des RX et G.André (CEA/LLB) pour la diffraction de neutrons. Pour chacune de ces techniques des hypothèses de répartition cationique permettent d'avoir des spectres (Mössbauer, XMCD) ou diffractogrammes (neutrons) simulés que l'on compare aux

résultats expérimentaux. Le recoupement de ces techniques m'a donné une description convaincante de la répartition cationique: selon la diffraction de neutrons le zinc est dans les sites tétraédriques, la répartition du cobalt est en revanche plutôt désordonnée selon le XMCD et il existe pour le ferrite de zinc (non stoechiométrique je le rappelle) des moments inversés sur les sites octaédriques (environ 20%) par recoupement des informations issues de la spectroscopie Mössbauer, de la diffraction de neutrons et de XMCD. Ainsi la structure magnétique est très désordonnée à forte teneur en zinc, ce qui peut expliquer le comportement magnétique des ZFC-FC.

En bref ma thèse m'aura appris à recouper les informations issues de multiples techniques, bien voir les apports potentiels et limitations de ces dernières et surtout développer un sens critique sur les protocoles expérimentaux de préparation d'échantillons et les modèles permettant d'interpréter les résultats expérimentaux (notamment en RFM et ZFC-FC)

### **Hydroxyde de nickel et de cobalt<sup>5, 17, 18</sup>**

1<sup>ère</sup> thèse dirigée : « Effets du dodécylsulfate sur la précipitation d'hydroxydes de nickel » (Corinne Coudun).

A l'occasion de deux thèses en partenariat industriel le laboratoire SCPI de l'Ecole des Mines de Paris avait acquis certaines connaissances sur la précipitation d'hydroxyde de cobalt et d'hydroxyde de nickel. Ces thèses étaient très orientées vers des études cinétiques afin d'étudier les procédés de précipitation de ces hydroxydes d'intérêt dans le domaine des batteries. La thèse sur l'hydroxyde de cobalt avait pour but d'étudier la transformation  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> en  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> en découplant la précipitation de la phase  $\alpha$  (faite rapidement via un procédé d'injection rapide des réactifs) de sa transformation dans des conditions contrôlées. Des expressions cinétiques de l'avancement de la transformation en termes de fraction de phase  $\beta$  et taille des plaquettes ont été établies. La thèse sur l'hydroxyde de nickel se focalisait elle sur un procédé de précipitation homogène par décomplexation d'ammoniac. L'idée est qu'il est possible de solubiliser à froid en milieu basique de grandes quantités de Ni(II) sous forme de complexes  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_n^{2+}$  ( $n=5$  ou  $6$ ), sans former d'hydroxyde de nickel. A plus haute température les constantes de complexation sont sensiblement plus faibles et le Ni(II) déstabilisé précipite sous forme d'hydroxyde. En théorie ce raisonnement fonctionne en système fermé (à  $\text{NH}_3$  total constant) et à pH fixe. En pratique on laisse plutôt le pH libre, il baisse alors naturellement ce qui est un peu désavantageux en raison d'un maximum local de solubilité, et on peut choisir de laisser s'évaporer l'ammoniac ce qui est favorable à la

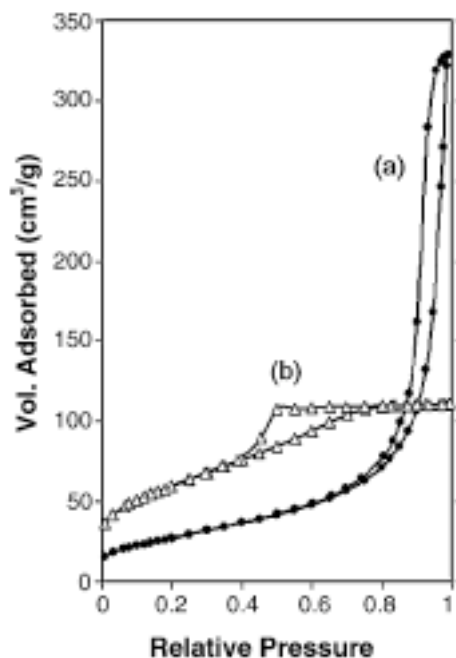
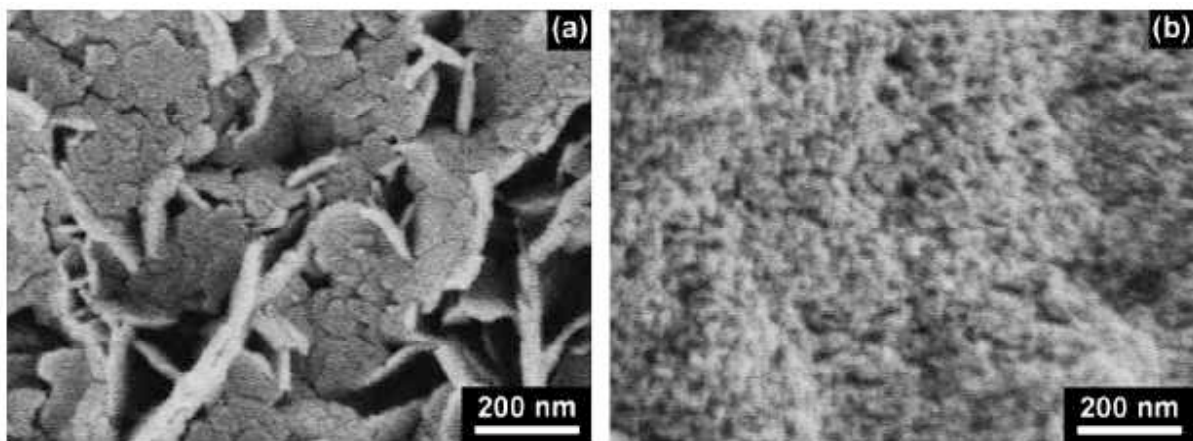
précipitation (mais complique l'interprétation théorique). En partant de sels de nickel on voit que cette technique fait jouer deux rôles antagoniques à l'ammoniac : celui de base (il apporte les  $\text{OH}^-$  nécessaires à la précipitation) et celui de complexant (qui empêche la précipitation). Dans le cadre de la thèse les systèmes avec et sans évaporation ont été étudiés (incluant un bullage de gaz pour accélérer le transfert d'ammoniac dans l'atmosphère) pour différents précurseurs (chlorures, sulfates et aussi hydroxycarbonate apportant sa basicité). Les particules obtenues en général micrométriques étaient plus ou moins agglomérées, plus ou moins « spongieuses », certaines présentant une structure en rose des sables intéressante, avec croissance perpendiculaire de plaquettes enchevêtrées d'une part et d'autre part un certain niveau d'empilement des plaquettes.

Suite à ces thèses et afin de continuer à travailler sur des matériaux et des procédés pour lesquels il existait une certaine culture au laboratoire, j'ai obtenu qu'une bourse de l'Ecole des Mines soit attribuée sur un sujet visant à étudier l'effet du dodécylsulfate sur la précipitation de l'hydroxyde de nickel. En effet ce système de précipitation semblait a priori un bon candidat pour observer des effets inédits : comme les autres éléments de transition,  $\text{Ni(II)}$  peut facilement former le précurseur  $\text{Ni(DS)}_2$ , l'hydroxyde de nickel est lamellaire ce qui laisse espérer des effets d'interaction forts avec le surfactant (template ou intercalation) et le système ammoniac s'annonçait prometteur, par le simple fait qu'il stabilise des espèces chargées positivement susceptibles d'interagir fortement avec le tensioactif anionique. En outre la littérature sur la précipitation de l'hydroxyde de nickel mentionne l'importance cruciale de l'incorporation des contre-ions habituellement apportés par le sel de nickel (sulfate, chlorure ou nitrate...) dans le premier précipité ( $\alpha$ ), à quoi pouvait-on alors s'attendre en l'absence de ces « petits » anions en partant du dodécylsulfate de nickel ? Le plan de thèse initial était le suivant : 1- précipitation classique en double jet à pH contrôlé : comparaison des sels classiques et du dodécylsulfate de nickel 2-précipitation homogène par décomplexation d'ammoniac et 3-précipitation homogène du dodécylsulfate de nickel par décomposition thermique de l'urée, adaptant la méthode de Yada. J'ai renoncé à aborder ce troisième point en raison de la publication en cours de route de résultats de Liu et al.<sup>13</sup> utilisant cette idée, et produisant d'ailleurs des structures étonnantes (microtubes multiparois). En cours de thèse il a été remplacé par une évaluation des performances électrochimiques des différents hydroxydes de nickel précipités (collaboration avec l'Institut de la Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, ICMCB, L. Guerlou-Demourgues).

La première partie de la thèse a consisté à comparer la précipitation double-jet avec la soude de solutions de nickel(II) : nitrate, sulfate et dodécylsulfate, à deux températures (25°C et

60°C) et des pH contrôlés entre 8 et 11 par pas de demi-unité. Cela peut sembler bien laborieux mais s'est révélé particulièrement instructif, notamment sur les effets induits par le tensioactif : à 25°C le dodécylsulfate stabilise la phase  $\alpha$  obtenue sur toute la gamme de pH explorée alors qu'avec les autres sels on forme plutôt de l'interstratifié  $\alpha/\beta$ , et à 60°C il permet également de maintenir la phase  $\alpha$  à  $\text{pH} \leq 9,5$  alors que les sels classiques donnent la phase  $\beta$ . Au passage, les sels classiques montrent une transition morphologique nette autour de  $\text{pH}=10$  entre des plaquettes (à  $\text{pH}<10$ ) et des particules plus petites et plus isotropes (à  $\text{pH}>10$ ), alors que le dodécylsulfate conduit toujours à des objets plaquettaires. Cette transition morphologique vue en MEB et MET se traduit par un changement du profil de la courbe d'hysteresis d'adsorption-désorption d'azote compatible avec une transition entre un empilement aléatoire de plaquettes et un empilement aléatoire de particules plus isotropes (type B à type E selon la classification de de Boer). Cette différence se conserve après calcination en NiO à 400°C pendant 6h.

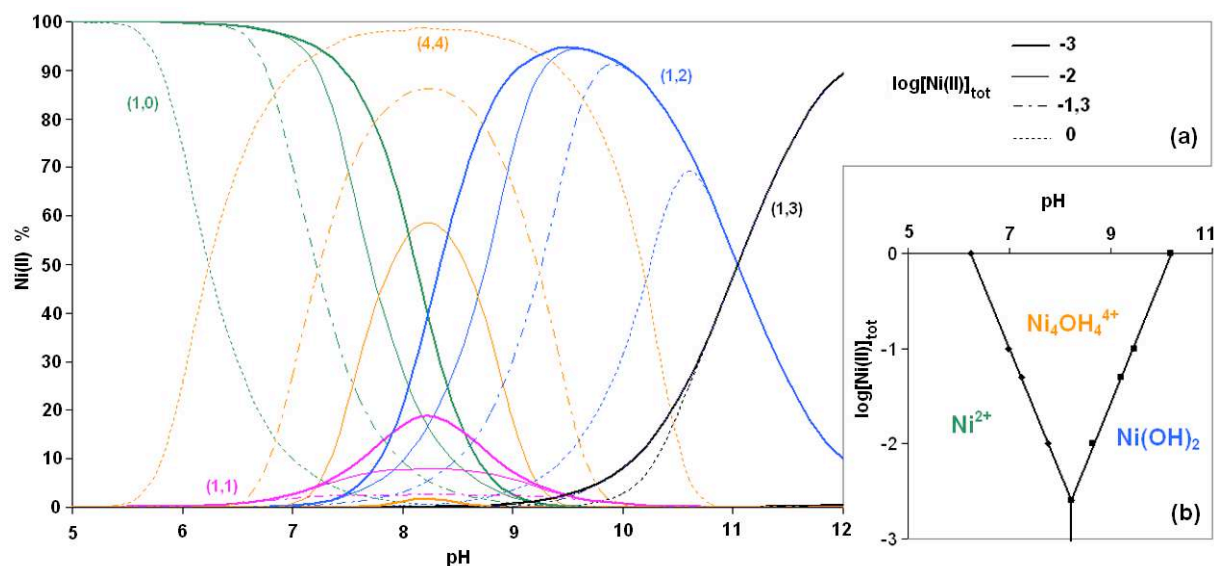




**Figure 6.:Images MEB et cycles d'adsorption-désorption d'azote de précipités obtenus en double-jet à partir de nitrate de nickel et de soude à 60°C, pH=8,5 (a) et pH=10,5 (b)**

A 60°C ces résultats s'interprètent par l'interaction plus forte du dodécylsulfate avec les particules en formation surtout à pH faible ( $\text{pH} \leq 10$  inhibition de la redissolution/recristallisation de la phase  $\alpha$ ) tandis qu'à  $\text{pH} > 10$  le tensioactif ne joue pas de rôle inhibiteur dans la transformation. Nous avons proposé une explication concernant l'orientation systématique de la morphologie en plaquettes avec le tensioactif : au départ les micelles fonctionnalisées concentrent le nickel à leur surface, ce qui outre des effets d'interface peut induire un changement significatif dans la spéciation avec peut-être formation

préférentielle du tétramère (habituel en milieu concentré). ce dernier pourrait alors réguler la formation des plaquettes ou bien en intervenant directement dans la précipitation (modèle de Soler Illia<sup>42</sup>) ou bien par l'effet de diminution de la proportion de précurseur de charge nulle réactif au profit de ce tétramère. Tout se passe alors comme si le système avec tensioactif était moins basique (et moins réactif) qu'un système homogène de même concentration en nickel au même pH, ce qui est conforme aux résultats avec les sels classiques où les plaquettes sont obtenues à  $\text{pH} < 10$ . Le fait que le pH local à la surface négative des micelles soit beaucoup plus acide que dans le bulk (de 3 ou 4 unités) pour de simples raisons électrostatiques n'est pas nouveau et a même été étudié via l'adsorption d'indicateurs colorés (cf Tadros<sup>43</sup>), toutefois il n'était pas si évident a priori que c'est ce pH local qui serait prépondérant sur les caractéristiques finales des particules. Les mécanismes et la cinétique de nucléation et de croissance n'ont pas pu être abordés en profondeur dans la thèse, en effet le système double-jet constituait un système de référence mais c'était la précipitation homogène qui était le coeur du sujet. Il me semble toutefois que la thèse de C.Coudun a été la première démonstration expérimentale convaincante de l'effet de pH local en surface de micelles directes en précipitation double-jet à pH bulk contrôlé.



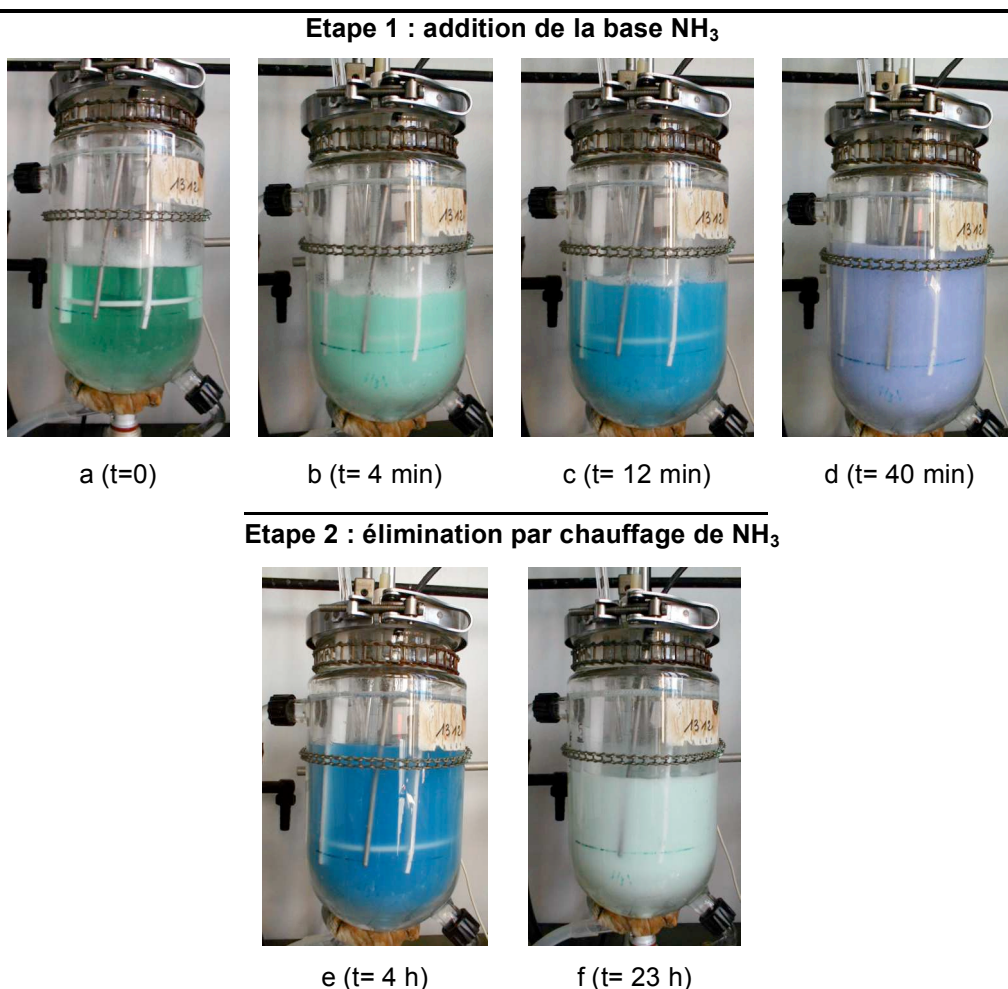
**Figure 7. Spéciation (a) et diagramme de prédominance (b) de Ni(II) dans les produits (x,y) d'hydrolyse  $\text{Ni}_x(\text{OH})_y(2x-y)$  à 60°C pour différentes concentrations totales en Ni(II).**

La deuxième partie de la thèse était consacrée à la précipitation homogène d'hydroxyde de nickel par décomplexation d'ammoniac. A nouveau il a été décidé de comparer les sels

classiques (nitrate et sulfate) au dodécylsulfate de nickel dans les mêmes conditions expérimentales. Brièvement l'expérience consiste à ajouter à 25°C une certaine quantité d'ammoniac à la solution de sels de nickel puis à chauffer à au moins 60°C sous agitation et en laissant l'ammoniac s'évaporer. Nous n'avons pas cherché à découpler l'effet purement thermique en système fermé du déplacement des équilibres par évaporation, d'une part l'effet purement thermique avait été étudié dans la thèse précédente et d'autre part l'évaporation nous permettait d'avoir une diminution de pH linéaire avec le temps et donc une relation simple entre durée de l'expérience et pH final. En outre nous verrons ultérieurement que le système avec tensioactif nécessite l'évaporation pour produire de l'hydroxyde de nickel.

Avec les sels classiques l'ammoniac solubilise totalement à température ambiante (dans nos conditions) le nickel sous forme de complexes  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  sans trace de solide (le protocole consistant à ajouter l'ammoniac dans la solution de sels, il se forme temporairement de l'hydroxyde de nickel qui se redissout). La précipitation homogène produit alors après 24h du  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  présentant certains défauts cristallins (il est d'ailleurs interstratifié si on part du nitrate). Les objets formés rappellent des éponges, calibrées à une dizaine de microns vraisemblablement par l'hydrodynamique (la micro-échelle de Kolmogorov donne 28 $\mu$  pour la taille des paquets de fluide dans nos conditions). Les parois sont constituées par de fines plaquettes interconnectées, un peu plus épaisses pour le cas sulfate que nitrate (14m<sup>2</sup>/g contre 31m<sup>2</sup>/g).

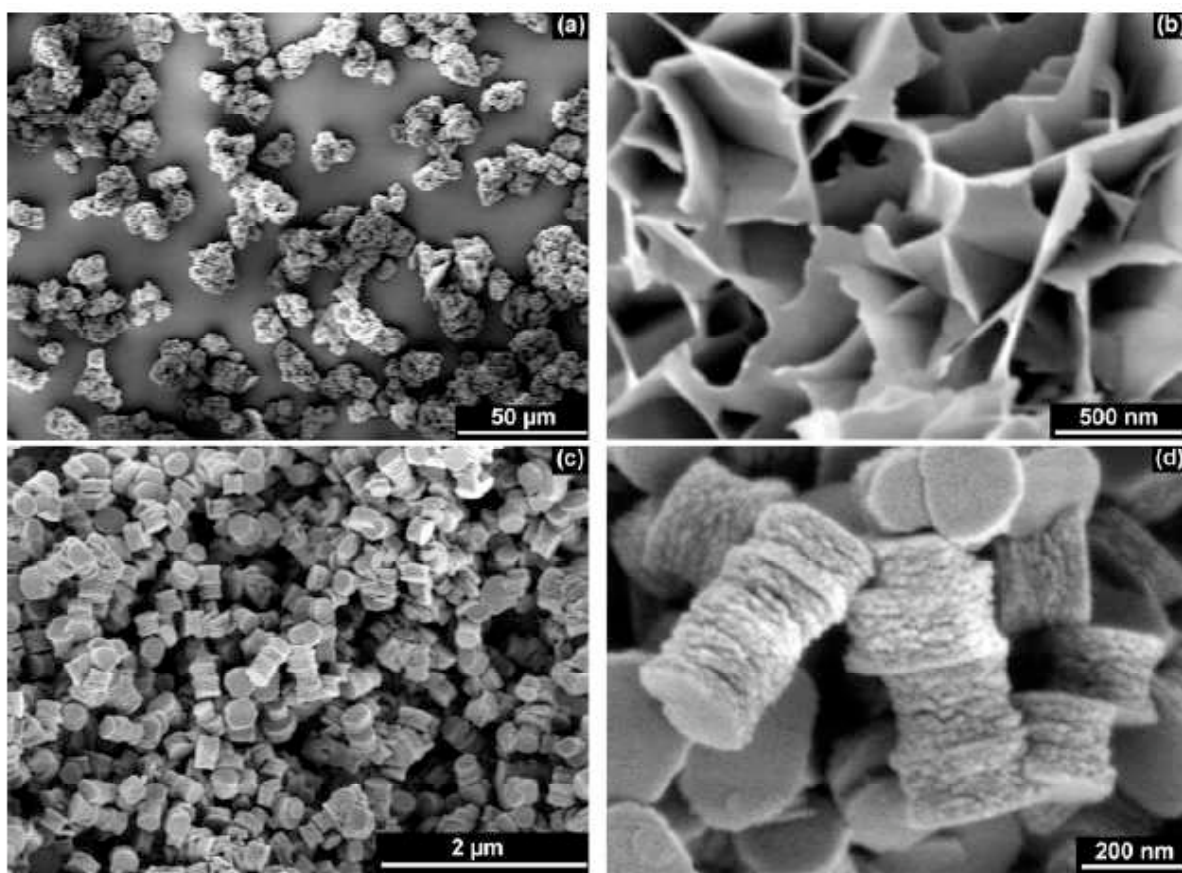
Avec le dodécylsulfate de nickel, le comportement est différent dès la première étape du protocole. Au cours de l'ajout lent d'ammoniac à température ambiante on commence par précipiter l'hydroxyde de nickel, puis le milieu devient bleu pâle puis foncé sans jamais redevenir limpide, puis il se forme un gel blanchâtre qui a tendance à figer le milieu. Enfin, ce gel se transforme et un solide non plus bleu mais violet apparaît sous forme de petits grains visibles à l'oeil nu. Le milieu est alors redevenu limpide et non visqueux.



**Figure 8. Evolution de l'aspect du milieu réactionnel lors de l'addition de la base complexante  $\text{NH}_3$  (40 min à  $25^\circ\text{C}$ ) et lors de sa décomplexation thermique ( $60^\circ\text{C}$ ), en présence de didodécylsulfate de nickel  $\text{Ni}(\text{DS})_2$ .**

Par centrifugation on peut aisément récupérer ce composé violet très peu soluble qui a capté tout le nickel (non mesurable par spectroscopie UV-visible dans le surnageant). Sa composition analysée par le laboratoire central d'Analyse de Vernaison correspond à la formule brute  $\text{Ni}(\text{DS})_2(\text{NH}_3)_6$ . Sa couleur est cohérente avec celle d'autres cristaux mauves observés par des auteurs anciens<sup>44</sup> qui s'étaient intéressés au système nickel-ammoniac, et qui avaient proposé des formules du type  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{X}_2$  avec X anion présent dans la solution ou même  $\text{OH}^-$ . Mais les cristaux étaient alors très solubles et difficiles à récupérer. Dans notre cas le tensioactif les stabilise (ils sont quasiment insolubles dans l'eau à température ambiante) et permet donc les extraire et manipuler afin de les utiliser comme de nouveaux types de précurseurs pour la chimie du nickel. Dans le cadre de la thèse de Corinne Coudun nous avons choisi de les laisser évoluer dans le milieu de leur formation. Après chauffage à

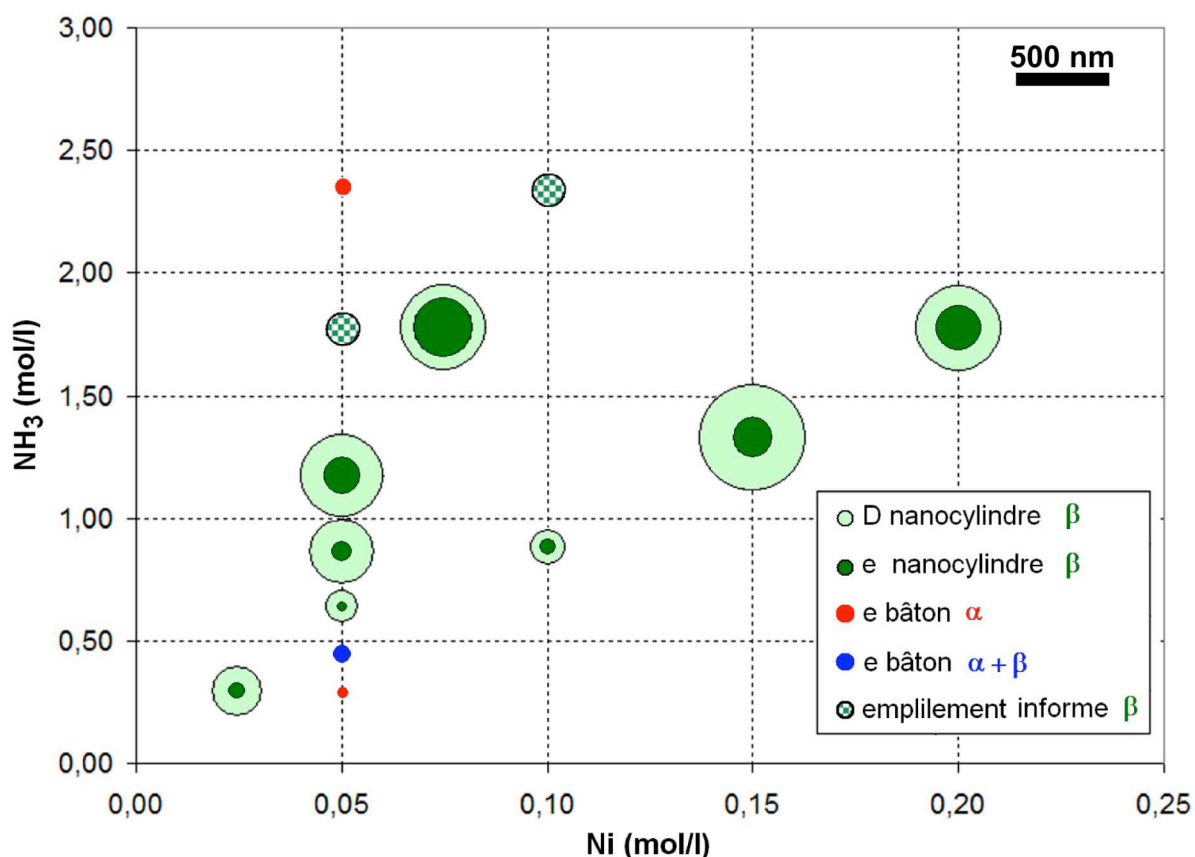
60°C à l'air libre, l'ammoniac s'élimine progressivement et la suspension devient bleue, ce que nous avons interprété par la transformation du composé violet en  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{DS})_2$  plus soluble et dont la couleur bleue est attendue selon la littérature pour les complexes  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ . Ce composé plus soluble libère progressivement le nickel en solution. après 23h la suspension est vert pâle, constituée uniquement de particules submicroniques d'hydroxyde de nickel. Celles-ci présentent un aspect de cylindres, évoquant une structure d'empilements de lamelles circulaires d'environ 4nm d'épaisseur. Cette structure originale a quelques caractéristiques remarquables. Tout d'abord la phase obtenue est  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  très bien cristallisée avec des domaines cristallins de plus de 40nm selon la formule de Scherrer, ce qui peut sembler en contradiction avec une image d'empilements de nanodisques de 4nm d'épaisseur. En outre des diffractions électroniques acquises sur des objets individuels pris sur la tranche ou posés sur leur base montrent qu'ils sont monocristallins, avec une orientation de l'axe c selon l'axe de révolution du cylindre. Par des tests de dissolution partielle et des observations de particules « anormales » (en éventail par exemple) nous avons estimé que les objets présentaient différentes échelles caractéristiques : la plus petite est celle des lamelles de 4nm d'épaisseur, relativement limitées vers l'extérieur, le coeur étant dense et constitué de cylindres plats d'une quarantaine de nanomètres d'épaisseur (2<sup>ème</sup> échelle). C'est l'empilement de quelques unes de ces unités qui forme les particules (3<sup>ème</sup> échelle). Enfin en guise de 4<sup>ème</sup> échelle il est fréquemment observé en MET des empilements de particules par les faces basales (pouvant aller jusqu'à des alignements de plus de dix particules) ce qui témoigne de l'affinité de ces faces entre elles.



**Figure 9. Images MEB de particules d'hydroxyde de nickel obtenues par décomplexation d'ammoniac à 60°C à partir de nitrate de nickel (a et b) et de didodécylsulfate de nickel (c et d)**

Nous avons cherché les leviers possibles pour contrôler la morphologie de ces objets. Dans le cadre de la thèse les deux étapes, formation et transformation du composé violet, étaient effectuées à la suite dans le même réacteur. Nous nous sommes donc concentrés sur les paramètres suivants : quantité de nickel, quantité d'ammoniac, température de formation et température de transformation du composé violet. Les deux premiers paramètres ont été étudiés de manière détaillée dans le cas formation du composé violet à 25°C et transformation à 60°C. Un diagramme donnant les frontières d'obtention des cylindres et leurs caractéristiques (épaisseur x diamètre) a pu être tracé en fonction des quantités d'ammoniac et de nickel.





**Figure 10. Morphologies obtenues pour les hydroxydes de nickel synthétisés par décomplexation d'ammoniac à 60°C ; les diamètres sont proportionnels aux valeurs moyennes des diamètres  $D$  et des épaisseurs  $e$  des particules, excepté dans le cas des empilements informes  $\beta$ .**

La principale conclusion est que, toutes choses égales par ailleurs, l'augmentation de la quantité d'ammoniac induit une augmentation de la taille des objets, puis une désorganisation de l'empilement et même l'obtention de phase  $\alpha$  si on augmente encore la quantité d'ammoniac. Ainsi pour une quantité de nickel donnée, l'obtention de cylindres ne s'obtient que pour des quantités d'ammoniac bien encadrées : une quantité d'ammoniac insuffisante induit un milieu réactif trop peu basique et la formation de phase  $\alpha$ , une quantité d'ammoniac trop importante induit une transformation qui n'est plus contrôlée par la cinétique d'évaporation d'ammoniac mais probablement par l'effet thermique couplé à une basicité plus forte, conduisant aussi à la phase  $\alpha$ . On retrouve l'équilibre entre les deux rôles antagoniques complexant/base joués par l'ammoniac : la réactivité la mieux contrôlée (la plus douce) est celle où il y a suffisamment d'ammoniac pour stabiliser le nickel mais pas trop pour que

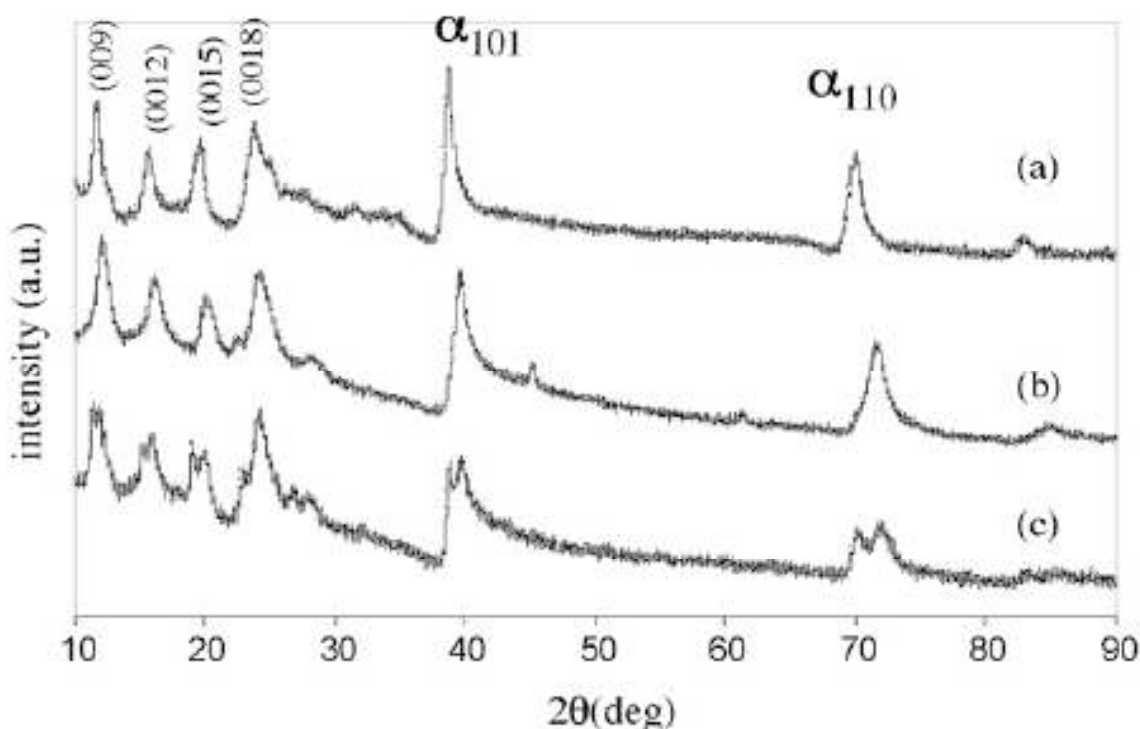
l'effet de base n'augmente pas la réactivité. Il faut que l'ammoniac puisse s'évaporer lentement et que ce soit là la force motrice de la réaction.

Dans le cadre de la thèse et ultérieurement dans le cadre d'un stage de master que j'ai encadré (Julie Guihaumé), nous avons joué sur la réactivité du composé violet isolé et lavé en le transformant à 60°C dans différentes conditions données ici dans le sens de réactivité décroissante: 1) en présence de NaOH en quantité stoechiométrique par rapport au nickel 2) dans l'eau distillée 3) avec une quantité d'ammoniac correspondant aux conditions de transformation standard, mais en système fermé empêchant l'évaporation d'ammoniac.

Dans le cas 3, la réactivité est tellement faible qu'au bout de 24h le composé violet ne s'est pas transformé ce qui confirme la nécessité de générer la force motrice par évaporation d'ammoniac. Dans le cas 1) la réactivité est tellement élevée qu'on obtient en quelques minutes des plaquettes semblables à celles qu'on obtient en précipitation à la soude, et dans le cas 2 on obtient des particules plates et de diamètre relativement élevé mais présentant encore des similitudes avec les cylindres (diffraction en monocristal, aspect d'empilement).

Après avoir exploré le système nickel nous avons cherché à adapter la méthode DS/NH<sub>3</sub> au cobalt et aux mixtes nickel/cobalt. La chimie de ces deux éléments en précipitation est réputée proche et les hydroxydes présentent les mêmes phases  $\alpha/\beta$ . Toutefois en milieu ammoniac le cobalt peut s'oxyder facilement en Co(+III). Sous conditions de maintien du cobalt à son degré d'oxydation +II nous nous attendions donc à trouver le même type de comportement (avec toutefois des interrogations sur l'équivalent du précipité violet). Lors de l'addition d'ammoniac sous argon, le précipité d'hydroxyde de cobalt  $\alpha$  bleu devient vert puis gris-mauve, contrairement au cas nitrate où les complexes  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  orange sont bien formés. Ce comportement de solide intermédiaire non soluble est similaire au cas du nickel. après 23h à 60°C un composé vert est obtenu. Il s'avère être du  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> et non du  $\beta$ , avec une surstructure en DRX correspondant à des couches de tensioactifs interlamellaires interpénétrées tête-bêche comme des CLIPO.

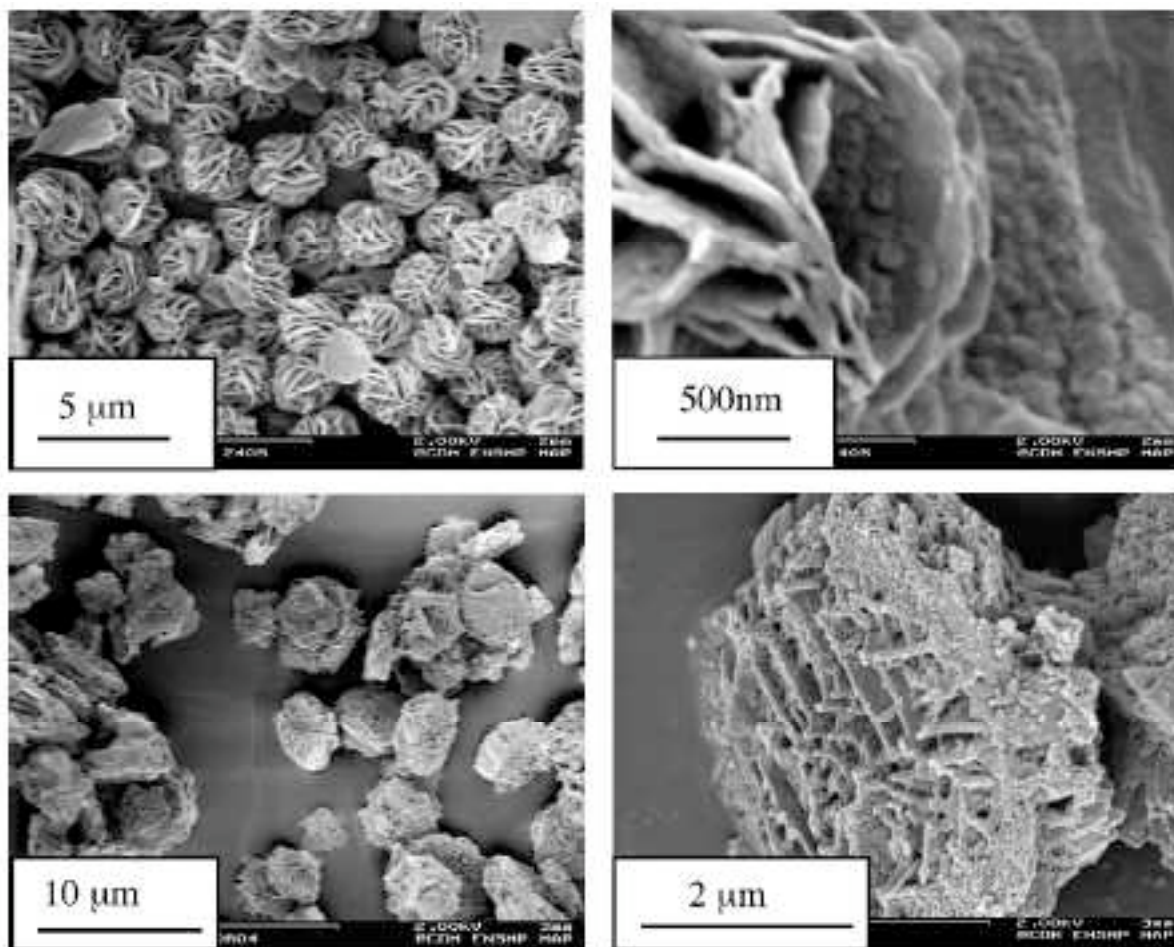




**Figure 11. Diffractogrammes aux rayons X des produits obtenus par décomplexation d'ammoniac de mélanges  $x\text{Co}(\text{DS})_2 + (1-x)\text{Ni}(\text{DS})_2$ . (a)  $x = 1$ ; (b)  $x = 0.20$ ; (c)  $x = 0.50$ .**

Les particules ressemblent à des fleurs ou roses des sables à parois ondulées. Ainsi dans le cas du cobalt le tensioactif a fortement stabilisé la phase  $\alpha$  et a empêché sa transformation. L'intercalation du tensioactif peut éventuellement s'expliquer par une oxydation partielle du cobalt qui rappellerait le comportement des hydroxydes doubles lamellaires, toutefois il nous a semblé plausible d'imaginer que le tensioactif était directement introduit via des espèces partiellement hydrolysées de type  $\text{Co}(\text{OH})_{1-x}(\text{DS})_x$ , c'est-à-dire un précurseur de charge nulle différent de  $\text{Co}(\text{OH})_2$  pur. Au passage on remarque que dans le cas du nickel, la formation minoritaire d'hydroxyde de nickel avec tensioactif interlamellaire en précipitation double jet à pH peu basique semble également en faveur de cette possibilité, puisque le nickel reste sous le degré Ni(II).

Nous avons étudié la formation de phases mixtes d'hydroxydes de nickel et cobalt par le système couplant dodécylsulfate et décomplexation d'ammoniac. Jusqu'à une teneur de 10% en cobalt, le système se comporte comme dans le cas nickel: une phase  $\beta$  sans dodécylsulfate intercalé est obtenue et les particules sont des cylindres nanostructurés (plus petits que dans le cas nickel pur). En revanche à 20% de cobalt on obtient une phase  $\alpha$  avec DS intercalé, et la forme des particules n'est plus clairement définie. La transition est donc relativement abrupte.



**Figure 12.: images MEB des particules d'hydroxyde de cobalt résultant de décomplexation d'ammoniac de  $\text{Co}(\text{DS})_2$  (haut) et  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (bas).**

Un certain nombre d'échantillons de particules d'hydroxyde de nickel ont été évalués comme matériau actif d'électrodes positives au moyen d'une procédure de préparation standard. Ces mesures ont été effectuées dans le cadre d'une collaboration avec l'ICMCB et plus particulièrement L. Guerlou-Demourgues. Les particules précipitées à la soude à  $\text{pH}=8,5$  (plaquettes) ont un comportement proche des hydroxydes de nickel sphériques utilisés commercialement (0,75 à 0,85 NEE). Les particules précipitées à  $\text{pH}$  plus élevé formant plutôt des agrégats mésoporeux donnent un NEE plus faible. Il est possible qu'une partie de la matière active ne soit pas accessible électriquement par la matrice conductrice (graphite broyé manuellement) dans ce dernier cas. Les particules obtenues par décomplexation d'ammoniac n'ont également un bon comportement que pour les morphologies « plates » et pour les phases de préférence interstratifiées, le NEE des cylindres de  $\beta$  bien cristallisés étant

particulièrement faible (0,3 à 0,4 NEE). Dans le cadre de la thèse il n'a pas été possible de tenter d'optimiser à la fois la cristallinité/morphologie en vue de l'application ni le procédé de mise en forme de l'électrode. Nous avons juste vu que pour les cylindres d'hydroxyde de nickel, remplacer le graphite par du noir de carbone conducteur commercial détériorait plutôt les propriétés électrochimiques....Vraisemblablement il est inutile d'essayer « d'optimiser » séparément la matière active, il faut prendre le problème comme un tout et considérer le tryptique particules actives/ enrobage conducteur/ matrice conductrice afin de voir quelles formulation et architecture seraient préférables. Cela dépassait le cadre de la thèse, mais les travaux sur ce sujet et la collaboration avec L. Guerlou-Demourgues se poursuivent grâce à un projet inter-Carnot (Optimized Nanostructured Electrodes, ONE) que j'ai déposé et qui a obtenu un financement sur 2 ans à compter de décembre 2007.

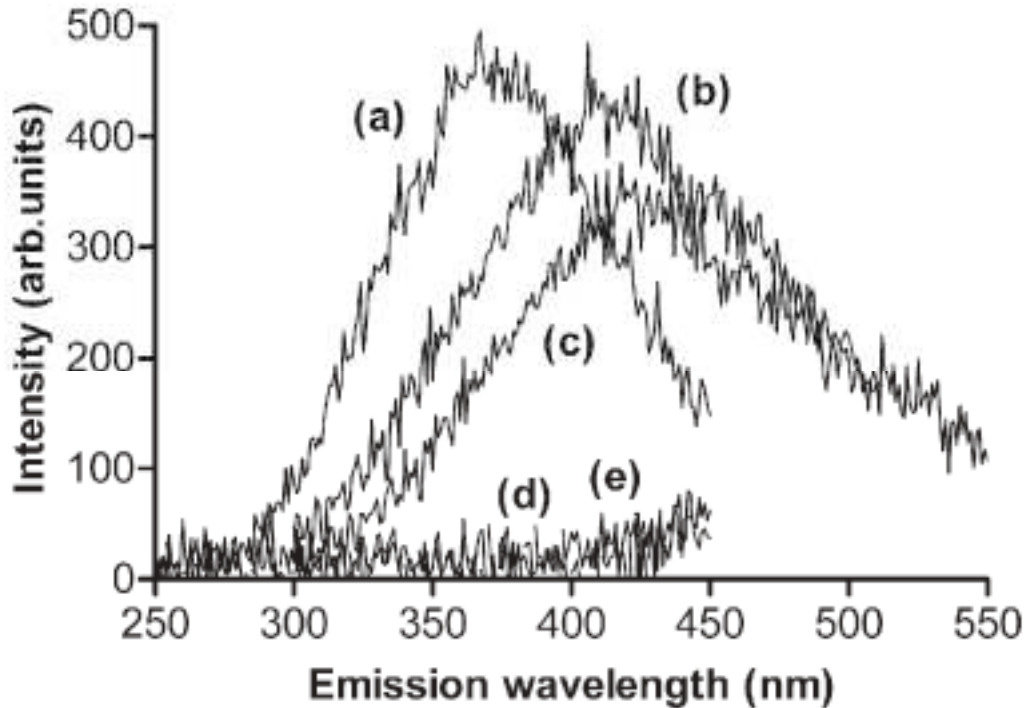
Le bilan de la thèse a donc été intéressant sur le plan de la production scientifique car les travaux ont été innovants sur les méthodes de synthèse, toutefois la partie concernant les tests des propriétés électrochimiques n'a pas été concluante et le projet inter-Carnot devrait permettre de mieux les comprendre. Je n'ai pas non plus réussi à trouver des collaborations motivées pour tester en catalyse les oxyde de nickel obtenus par calcination des hydroxydes, notamment les cylindres nanostructurés, mais là aussi le fait d'avoir pu prolonger le sujet laisse une chance supplémentaire pour y arriver.

### **Germanate d'hafnium**<sup>45</sup>

2<sup>ème</sup> thèse dirigée : J. Balencie, soutenue en janvier 2008.

Cette deuxième thèse ayant eu lieu dans le cadre d'un partenariat industriel est confidentielle. Certains résultats ont été publiés. Bien que limités ils suffisent néanmoins pour voir s'appliquer les principes à la base de nombreux travaux du laboratoire que j'ai dirigés, faits ou auxquels j'ai participé : séparation des étapes de précipitation d'amorphe (ou de précurseur) et de sa cristallisation. Ici l'amorphe précipité est un hydroxyde contenant en proportion égale de l'hafnium et du germanium, suivant un protocole décrit dans la littérature<sup>46-50</sup> que nous avons cherché à étudier plus en détail. En faisant des études systématiques de précipitation de Hf seul, Ge seul et différentes proportions Hf:Ge, le tout par différentes bases en différentes proportions, nous sommes arrivés à des conclusions très différentes de celles du principal auteur sur le sujet à savoir PM Lambert. Ce dernier insistait sur le rôle privilégié de l'ammoniac pour précipiter des germanates (contenant de l'ammonium) en présence de chlorures, et il considérait qu'il précipitait à part ces germanates et de l'hydroxyde d'hafnium amorphe, qui après calcination formaient l'oxyde mixte. Lambert était même allé jusqu'à

invoquer une "sérendipité" inhérente au système pour commenter une telle coprécipitation aussi parfaitement simultanée et stoechiométrique de ces deux phases amorphes. Nos travaux ont montré qu'il n'y avait qu'un seul amorphe de stoechiométrie Hf:Ge=1:1 systématique. Un excès de germanium reste en solution, tandis qu'un excès d'hafnium précipite sous forme d'hydroxyde d'hafnium amorphe pur à côté de l'amorphe stoechiométrique. Il existe donc une "synergie" entre Hf et Ge, que nous avons interprétée via l'hypothèse d'une transposition au cas Hf:Ge=1:1 d'espèces polymériques connues en solution pour Hf seul. L'ammoniac et le chlorure peuvent certes garder un rôle spécifique en changeant la composition de l'amorphe qui précipite, mais sous réserve d'un bon contrôle de la quantité de base ajoutée il est possible de précipiter des amorphes précurseurs de  $\text{HfGeO}_4$  avec d'autres bases. Cette partie n'est pas publiée, le principal paramètre décrit dans le premier article publié concerne le choix de la base dans le cas où elle est utilisée en excès. Effectivement dans ce cas seul le choix de l'ammoniac permet de précipiter l'amorphe à partir de  $\text{GeO}_2$  et  $\text{HfOCl}_2$  dissous dans l'eau en proportion stoechiométrique, pour deux raisons principales: la valeur du pH final, insuffisamment basique pour redissoudre le germanium, et l'apport d'ammonium. Dans la publication nous décrivons également un montage artisanal pour mettre en évidence la conversion X-UV sur différents produits, en prenant comme source la source au cobalt ( $\lambda=1,789\text{\AA}$ ) de notre diffractomètre, comme appareil de mesure un fluorimètre commercial et des fibres optiques de la société Varian. Cela nous a permis de corréler la fluorescence (maximale vers 370nm) sous excitation X avec l'existence de la phase  $\text{HfGeO}_4$  bien cristallisée, tandis qu'une moins bonne cristallisation résultant d'un choix autre que l'ammoniac (soude ou diméthylamine) induit un fort déplacement vers le rouge (fluorescence au-delà de 400nm). A mon avis l'EXAFS sur des amorphes et à différents stades de cristallisation aurait permis une meilleure compréhension de la synergie entre Hf et Ge due probablement à un rôle particulier de la liaison Hf-O-Ge, malheureusement nos demandes de temps de faisceau à l'ESRF ont été rejetées.



**Figure 13. fluorescence sous excitation X de germanate d'hafnium obtenu par coprécipitation d'un amorphe suivie de calcination (a)  $\text{NH}_3$ , (b)  $\text{NaOH}$ , (c) DMA and (d)  $\text{KOH}$ ; (e) amorphe avant calcination.**

Outre la calcination des amorphes, nous avons également étudié des cristallisations par voie hydrothermale afin d'essayer d'obtenir des nanoparticules, les objets calcinés étant trop gros pour les applications médicales visées. A des températures supérieures à  $250^\circ\text{C}$  il est possible d'obtenir des particules bien séparées de moins de 50nm de diamètre et présentant des phases cristallographiquement très proches de celle souhaitée, mais avec un défaut systématique en germanium (de l'ordre de 25%) qui annihile totalement la conversion X-UV. Après de multiples essais infructueux (changement de milieu et de conditions pour la cristallisation) nous avons conclu que c'était probablement la dissolution partielle du germanium de l'amorphe stoechiométrique qui permettait la cristallisation de la structure scheelite, ainsi la sensation d'avoir été proches de l'aboutissement pourrait n'avoir été qu'une illusion. L'espoir aurait été que la cristallisation pût s'initier avec une dissolution moindre de germanium (de l'ordre de 10%) ce qui selon la littérature aurait permis de conserver la conversion X-UV, mais nous n'avons pas pu trouver de telles conditions.

## **Dioxyde de titane**

3<sup>ème</sup> thèse dirigée (en co-direction avec A. Rigacci, ENSMP/CEP site de Sophia-Antipolis) : « dioxyde de titane nanostructuré », D. D'Elia, commencée en décembre 2006.

Cette troisième thèse a pour but d'obtenir différentes particules et nanostructures de dioxyde de titane via les techniques disponibles au centre. Cette thèse se divise en deux périodes égales, la première, achevée, dans mon laboratoire sur la précipitation d'amorphe-recristallisation en solution aqueuse, la seconde en cours dans l'équipe Energie, Matériaux et Procédés à Sophia porte sur le procédé sol-gel suivi de séchage supercritique et sur l'utilisation de la technologie plasma pour doper des particules. Il s'agira de faire varier significativement les caractéristiques en termes de taille et morphologie des cristallites, cristallinité et nature des phases de dioxyde de titane, porosité et organisation. Le but est alors d'établir l'impact de l'architecture globale du photocatalyseur à base de  $\text{TiO}_2$  (vu comme matériau modèle) sur une réaction d'intérêt dans le domaine de l'énergie (photocatalyse et photoconversion) qui fait intervenir des phénomènes de séparation de charges au sein du matériau, des phénomènes de diffusion de réactifs dans la porosité, et éventuellement des phénomènes de diffusion sur la surface du matériau. L'idée est ensuite d'expliquer les effets par des modèles cinétiques simples prenant en compte l'ensemble des phénomènes influents, et peut-être d'optimiser théoriquement la structure.

L'intérêt de certains dopages (notamment azote) sera vu en parallèle pour améliorer l'efficacité des matériaux ou pour élargir l'éventail des applications, mais ce n'est pas l'objectif principal recherché.

La partie effectuée au SCPI se concentre sur la cristallisation dans différentes conditions de produits considérés comme amorphes précipités principalement à partir de  $\text{TiCl}_4$ . Les conditions de transformation peuvent être douces (pH modéré, température inférieure à  $100^\circ\text{C}$  et pression atmosphérique) pour conduire simplement à des nanoparticules d'anatase, ou très basiques (10M NaOH), à au moins  $120^\circ\text{C}$  sous pression autogène pour conduire à des nanotubes de titanates, puis à des bâtonnets d'anatase. Tout cela est connu. Habituellement les nanotubes de titanates sont obtenus à partir de  $\text{TiO}_2$  commercial, la thèse évaluera l'intérêt de partir d'amorphes fraîchement précipités et incluant des dopants, et les conséquences de ce choix sur la cinétique de formation et la nature des tubes. Un des buts de la thèse sera d'étudier la cinétique de formation des tubes de titanates, afin de pouvoir faire se succéder différents traitements au même échantillon et avoir ainsi différents intermédiaires. L'idée est de produire un matériau mixte (par exemple « mélange » de bâtonnets et nanoparticules) avec contrôle de l'interface entre les bâtons et les nanoparticules.

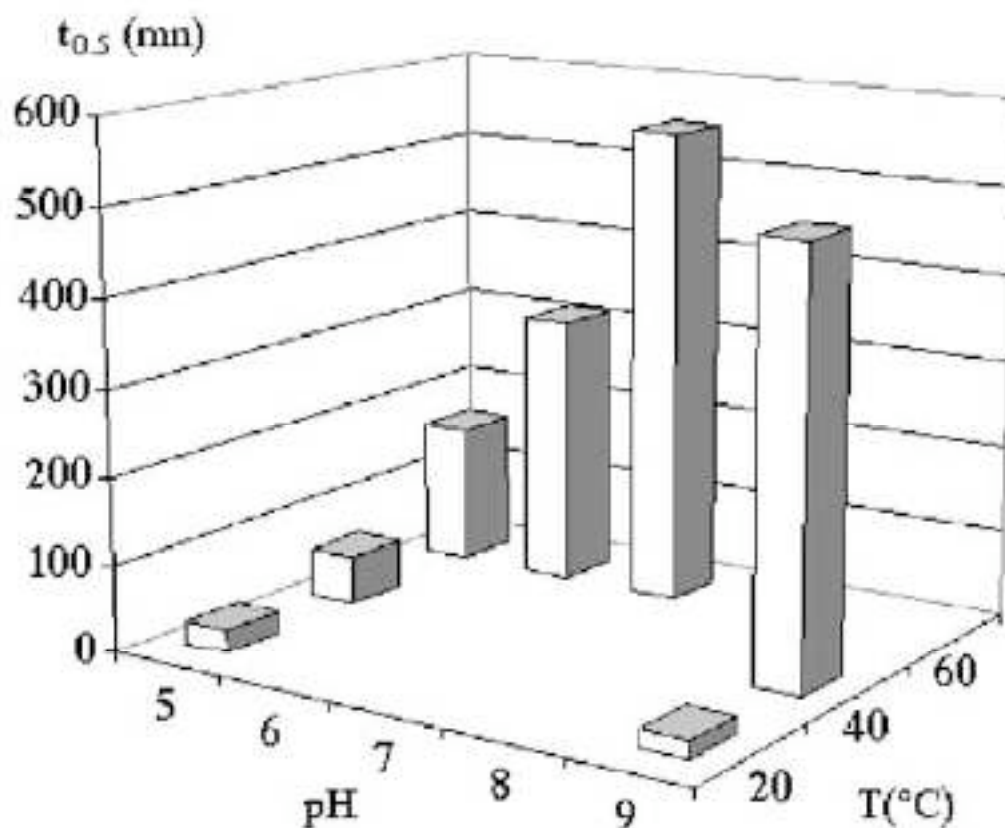
### **Boehmite<sup>3,4</sup>**

Chronologiquement il s'agit des premières études que j'ai menées au SCPI dans le cadre d'un post-doc.

Mes travaux ont principalement consisté à faire une étude paramétrique (en termes de pH et température) de la précipitation d'amorphe à partir de nitrate d'aluminium et de soude et sur sa cristallisation en conditions relativement douces. Les propriétés recherchées concernaient surtout la porosité des poudres et certaines propriétés pratiques (filtrabilité...). En raison de la littérature déjà abondante sur ce sujet bien connu des industriels, je me suis éloigné des conditions habituelles de « peptisation » (80°C et pH acide) pour étudier la formation de boehmite à des températures plus basses. J'estime que l'apport de mes études sur la boehmite concerne les deux points suivants (d'ailleurs liés) :

- 1) En fonction de la température et du pH de précipitation, il existe une continuité de matériaux plus ou moins « amorphes » dont les diffractogrammes sont superposables mais qui se distinguent aisément par des tests de dissolution en milieu acide. Ces tests sont particulièrement discriminants à condition de trouver le bon pH pour le test de dissolution, que j'ai choisi à pH=2,5. Le protocole des tests est le suivant : dans un milieu acidifié par HCl à pH=2,5 on plonge la poudre ou un faible volume de l'échantillon en suspension (quantité de matière connue) et une burette automatique ajoute une solution de HCl de concentration connue pour maintenir le pH à la valeur initiale. L'enregistrement du volume ajouté en fonction du temps donne la cinétique de dissolution des particules. Les résultats pour les « amorphes » d'hydroxyde d'aluminium sont assez édifiants : plus l'amorphe est précipité à basse température et pH acide, plus il se dissout rapidement. Ce résultat est assez intuitif mais l'écart entre les « amorphes » va d'une dissolution quasi-totale prenant moins d'une heure (conditions de précipitation: 20°C, pH=5) à une dissolution incomplète en 24h (60°C, pH=7). Comme la boehmite ne se dissout pratiquement pas à ce pH, on en déduit que les « amorphes » se rapprochent continûment de la boehmite quand leurs conditions de précipitation se rapprochent de conditions donnant effectivement de la boehmite identifiée en DRX (T>40°C, pH=9).
- 2) Les amorphes les plus solubles à pH=2,5 sont aussi les plus réactifs pour se transformer en boehmite. Ces transformations se font par saut de pH (en maintenant le pH final à la burette automatique) et/ou de température. Il est par exemple possible de cristalliser de la boehmite en restant à 20°C en précipitant un amorphe à pH = 5 puis

en ajoutant de la soude à la burette automatique pour maintenir le pH à 9. Au bout de 24h le diffractogramme est identique à celui obtenu au bout de deux heures à 60°C, pH=9. Seule la cinétique a donc changé, mais la réaction est bien possible à cette température considérée comme basse.



**Figure 14. temps de demi-dissolution des amorphes à pH=2,5 en fonction de leurs conditions de précipitation**

Ces points peuvent nourrir une réflexion plus générale sur les « amorphes » et leur réalité : sont-ils toujours exempts de nanodomains (pré)cristallisés, qui serviraient de germes lors de l'étape de cristallisation ? Ce problème a été abordé par exemple dans le cas des amorphes d'hydroxyde de titane, où certains auteurs préconisent des conditions drastiques pour s'affranchir (?) de tout germe. Comme même par des observations en (HR)TEM il est difficile de détecter des domaines cristallisés à l'échelle de quelques nanomètres s'ils sont statistiquement rares, on voit ici l'importance d'une démarche soucieuse de la robustesse et reproductibilité des protocoles de précipitation d'« amorphes » : faute de pouvoir les



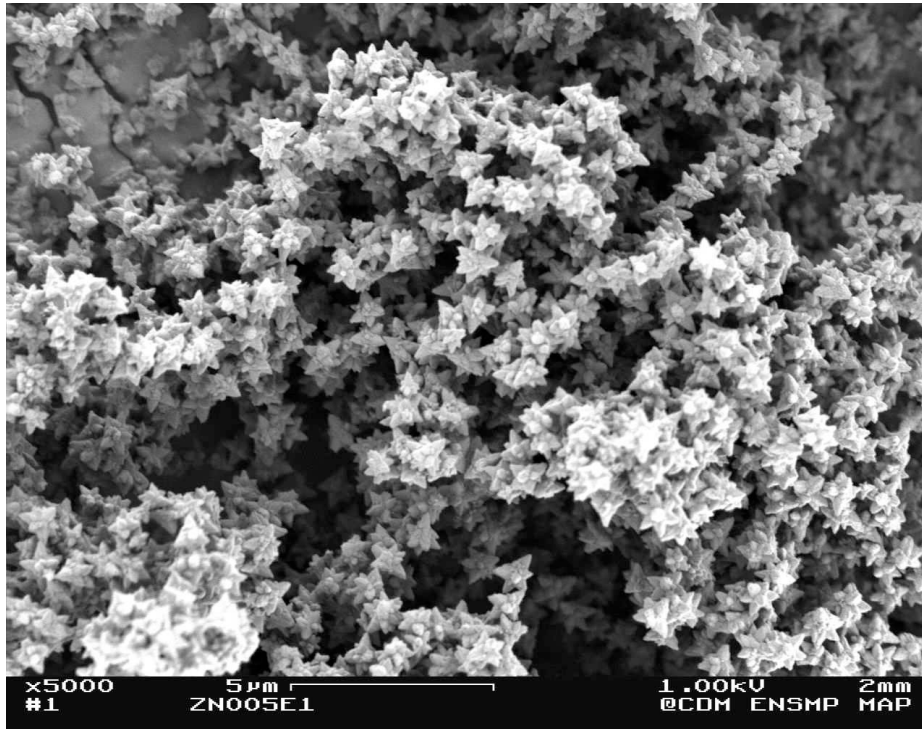
caractériser à fond, on peut au moins s'assurer qu'ils seront identiques d'une production à l'autre. En outre la continuité de certains amorphes vers l'état cristallisé ne passe pas nécessairement par un nombre croissant de domaines nanocristallins mais peut-être par une structuration progressive à l'échelle de tout le matériau. Dans ce cas l'intérêt de tests simples comme des tests de dissolution prend tout son sens pour classer les précipités.

### **Oxyde de zinc<sup>6, 16</sup> :**

Après le rattachement du CEREP au CEP, je me suis vu attribuer la mission d'animer l'activité scientifique du laboratoire SCPI. Pour cela j'étais épaulé par une autre chercheuse de ma génération (AP Almeida de Oliveira).

Suite à une étude bibliographique et en considérant les moyens dont je disposais, j'ai lancé une étude sur l'obtention d'oxyde de zinc par précipitation. L'oxyde de zinc est un matériau qui a récemment suscité un vif intérêt aussi bien sur le plan fondamental que des applications en raison de ces propriétés optiques, piézoélectriques et même magnétiques en considérant les dopages par des éléments de transition, mais aussi en raison de l'étonnante variété de taille et formes d'objets accessibles par toute une batterie de méthodes de préparation aussi bien chimiques que physiques. Quelques articles de revue dont celui de ZL Wang<sup>51</sup> et le cours de J. Livage (2007) au collège de France en donnent un bon aperçu.

Les données thermodynamiques indiquent qu'à 25°C l'enthalpie libre de réaction pour passer de l'hydroxyde de zinc à l'oxyde de zinc est nulle<sup>52</sup>. La curiosité nous a donc poussés à regarder la précipitation à température ambiante, surtout que de nombreux auteurs affirmaient que l'oxyde de zinc ne pouvait être obtenu qu'à chaud. Nous avons entrepris une étude de la précipitation de nitrate de zinc à la soude, en double jet à pH contrôlé entre 8 et 11 et à différentes températures (et différentes concentrations, point que je n'aborderai pas ici). Les résultats les plus importants sont les suivants:

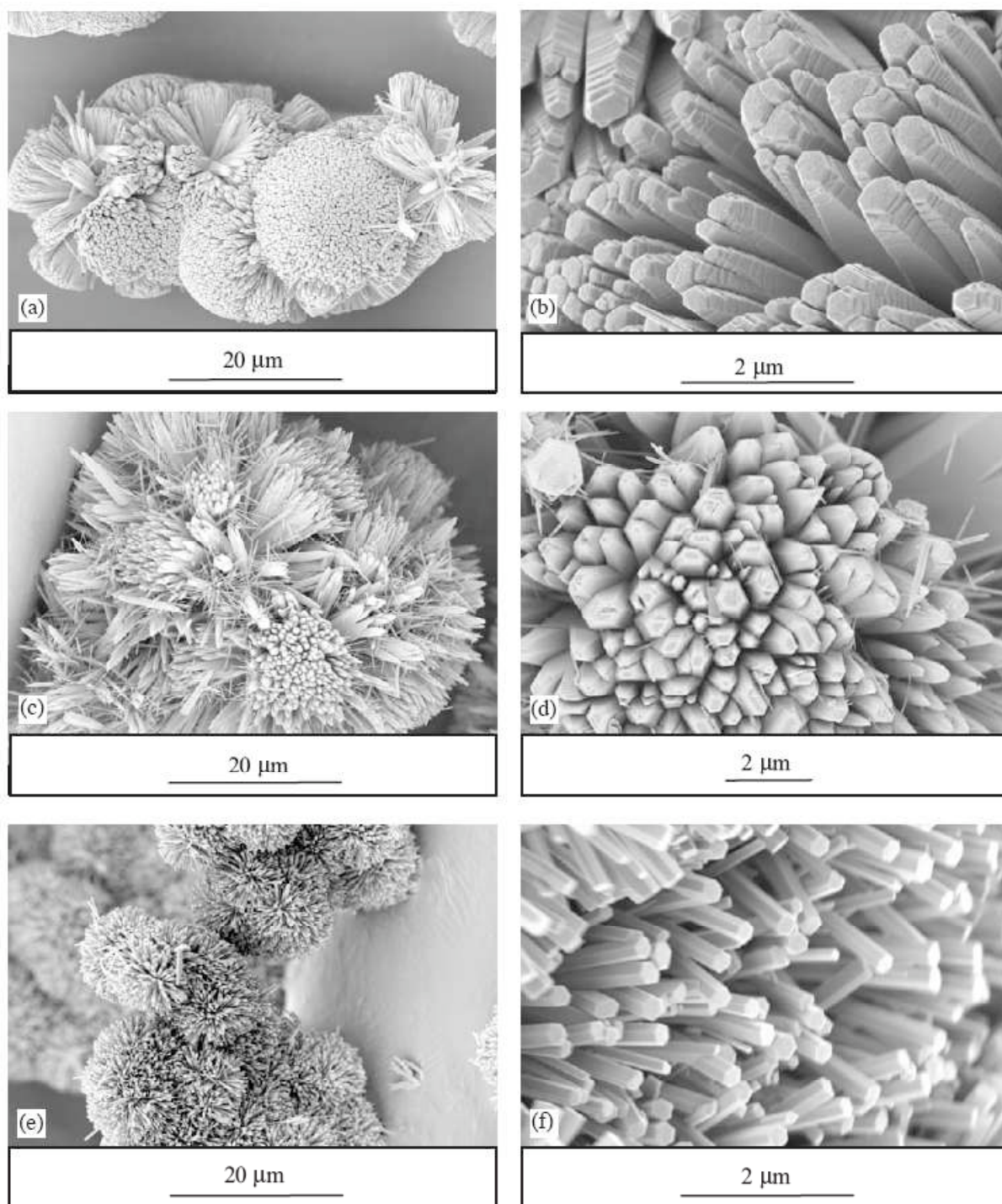


**Figure 15. particules d'oxyde de zinc obtenues en double-jet soude/nitrate de zinc à 25°C, pH=10,5**

- 1) Il est possible d'obtenir des particules micrométriques d'oxyde de zinc à température ambiante par la méthode du double jet. Les populations sont monodisperses et la morphologie est contrôlée par le pH de manière très fine : une transition nette entre des formes d'ellipsoïdes et des formes d'étoiles a lieu quand le pH passe de 9,5 à 10,5. C'est la combinaison du choix de la température ambiante et de l'affinement de l'effet de pH qui distingue notre étude de celles menées par Matijevic et ses collaborateurs<sup>53</sup>.
- 2) Ces objets semblent systématiquement constitués de sous-unités (grains) de l'ordre de 30nm. La diffraction électronique sur les branches des ellipsoïdes ou étoiles correspond à une diffraction en points.
- 3) Les étapes menant à ces objets sont assez lentes et ont pu être suivies par prélèvements et observations MEB. Des feuillets d'hydroxyde se transforment peu à peu, et certaines zones donnent l'impression que la structuration de l'oxyde se fait directement au sein de la matrice d'hydroxyde. Une autre impression est qu'à un stade plus avancé les étoiles sont posées sur le feuillets.
- 4) Une augmentation de température induit une plus grande polydispersité et la perte du contrôle de morphologie.

Ainsi en se plaçant dans des conditions limites pour obtenir l'oxyde de zinc et grâce à une cinétique de cristallisation suffisamment lente il est possible de contrôler le système. L'organisation en particules calibrées reste toutefois assez mystérieuse. Nos observations nous font penser que les grains de ZnO résulteraient plutôt d'une déshydratation de l'hydroxyde plutôt qu'à une redissolution-reprécipitation. Ces grains peuvent s'orienter au cours de leur formation par effets de charges et/ou dipolaires, et expliquer la formation de fuseaux. De manière assez intéressante, il est possible par la suite de lisser la surface des étoiles (si la solubilité est suffisante) afin d'obtenir des particules à branches prismatiques. Ainsi dans notre cas d'après l'étude cinétique on ne peut douter que la nanostructure n'a pas été créée après l'obtention de la forme globale de l'objet. Ce point de discussion n'est pas toujours évident et à mon avis pas assez approfondi dans la littérature : la formation d'objets à au moins deux échelles n'implique pas que l'échelle la plus petite soit formée d'abord. Notamment dans le cas où on précipite un hydroxyde lamellaire sous formes de feuilles, selon les conditions physicochimiques on peut imaginer que les feuilles se froissent ou s'enroulent avant qu'une transformation hydroxyde-oxyde se passe par des mécanismes conservant la forme (voie solide par exemple) mais permettant la formation de grains (nucléation-croissance en matrice solide).

Après cette étude de précipitation en double-jet, j'ai abordé une méthode de précipitation homogène par décomplexation d'ammoniac, déjà décrite. Elle était déjà utilisée dans la littérature pour faire croître des colonnes de ZnO sur certains substrats en utilisant seulement l'effet de décomplexation thermique<sup>54</sup>. Je préférerai coupler cet effet à l'évaporation d'ammoniac pour les raisons déjà expliquées dans la thèse de C. Coudun. J'ai notamment axé l'étude sur le fait qu'il était possible de partir de sels de zinc, d'(hydr)oxyde de zinc ou de mélanges sels et hydroxydes afin de faire varier la basicité du milieu après dissolution dans l'ammoniac. Ainsi en partant d'hydroxyde, l'ammoniac sert juste à solubiliser le zinc mais les OH<sup>-</sup> ont déjà été amenés par le précurseur : après chauffage la précipitation commence à des pH assez élevés et est très rapide, on forme des particules en forme d'oursins dont les branches sont des bâtonnets à base hexagonale. Quand on part d'un sel de zinc, l'ammoniac joue les rôles antagoniques de base et complexant. La réaction commence à des pH moins basiques et est plus lente, les formes de croissance des branches sont plus chaotiques et traduisent la pénurie de OH<sup>-</sup>. même si grossièrement les particules se ressemblent (oursins) leurs branches résultent de mécanismes de croissance très différents et jouer avec l'apport de OH<sup>-</sup> initial (qu'on peut faire varier continûment) constitue donc un levier très efficace.



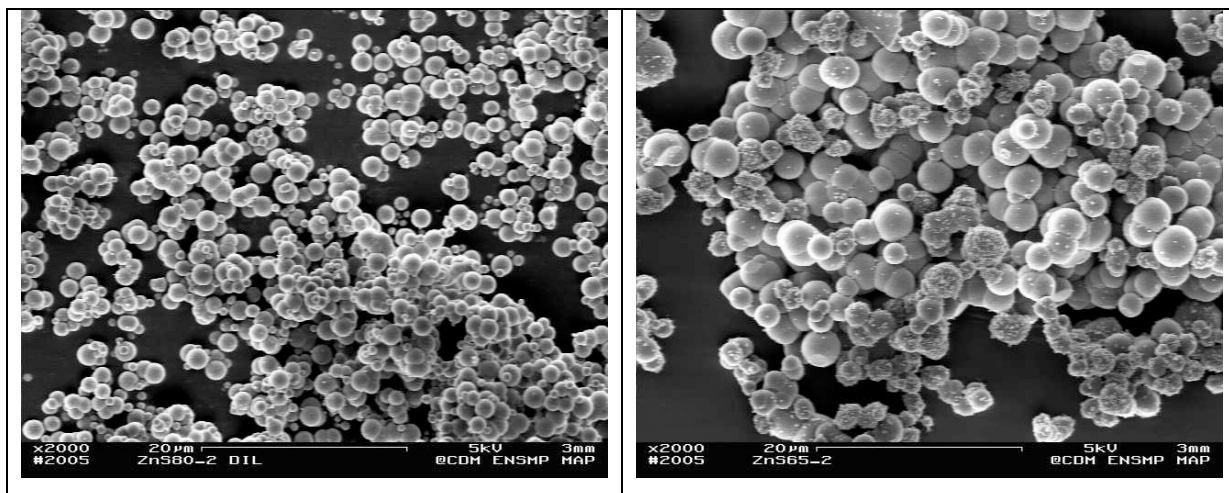
**Fig 16.. images MEB des particules obtenues après décomplexation d'ammoniac en partant de 0.1M de nitrate de zinc (a et b), d'un mélange de 0.05M de nitrate de zinc et de 0.05M d'hydroxyde de zinc (c et d), et de 0.1M d'hydroxyde de zinc (e et f).**

## **Sulfure de zinc**

Précipitation homogène de sulfure de zinc par décomposition de thioacétamide.

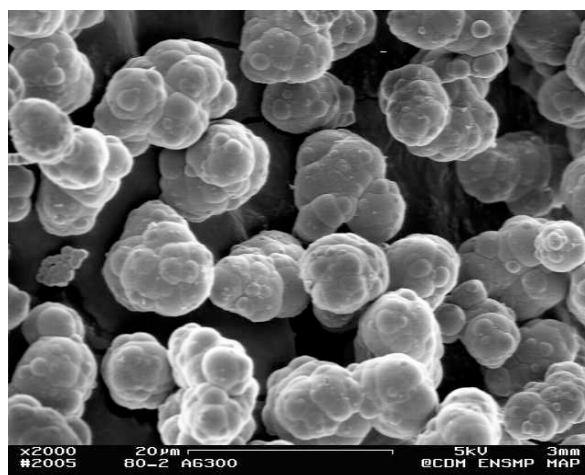
La génération de réactif in-situ est fréquemment utilisée pour réaliser des précipitations homogènes, s'affranchissant du mélangeage et permettant en général de contrôler une sursaturation à un niveau assez faible. Les cinétiques sont le plus souvent limitées par la décomposition du précurseur. La décomposition de l'urée a été très largement exploitée pour former des hydroxycarbonates, y compris d'ailleurs au laboratoire où la précipitation homogène de l'hydroxycarbonate d'yttrium a fait l'objet d'une thèse au début des années 90. Pour former des sulfures, c'est essentiellement la décomposition de la thioacétamide TAA à des températures supérieures à 60°C et des valeurs de pH entre 1 et 3 qui a été étudiée depuis son apparition il y a plus de cinquante ans dans un article de E.H. Swift et E.A. Butler<sup>55</sup>, notamment par Matijevic<sup>56</sup> et Eshuis<sup>22</sup> puis Libert et al.<sup>57, 58</sup> qui ont cherché à expliquer l'apparition d'une structure multi-échelle pour les sulfures considérés. Nous avons repris cette méthode et effectué une étude systématique dans un cadre contractuel afin de quantifier l'impact des principaux paramètres (pH, T, concentrations en zinc et TAA, agitation, ajout d'un dopant) sur le rendement (qu'on souhaite le plus élevé possible) et la distribution en taille des particules (que l'on souhaite resserrée autour de deux cibles : 1-2  $\mu$  et 10-20 $\mu$ ), avec une contrainte forte sur la durée de l'expérience limitée à 4h. Cette étude proposait donc deux défis : la deuxième cible représentait une gamme de taille assez inhabituelle (sensiblement plus grosse que ce que montrait la littérature) et il n'existait pas de solution connue pour s'en approcher, et l'obtention d'un rendement acceptable après seulement 4h, préoccupation très industrielle absente des publications.

Les résultats n'ayant pas été publiés, je resterai très succinct. Grossièrement à concentrations des réactifs fixées, la réactivité du système augmente quand le pH diminue et quand la température augmente. Le rendement peut alors être certes élevé au bout de seulement 4h, mais au prix d'une forte polydispersité (et probablement d'une bipopulation). Nous avons donc cherché un compromis en affinant ces deux leviers. Nous avons ainsi pu proposer au partenaire une solution augmentant sensiblement la concentration maximale en zinc (d'un facteur 4) et le rendement (de 7% à 40%) tout en préservant une taille moyenne et une distribution acceptables pour la cible 2 $\mu$ .



**Figure 17. gauche : particules de ZnS dans les conditions initiales (faible rendement (7%) et faible concentration), droite : particules obtenues dans nos conditions (rendement 40%, concentration X4).**

Pour faire grossir les objets au-delà de quelques microns tout en gardant une durée d'expérience limitée à 4h, nous avons misé sur le contrôle de l'agglomération par l'agitation. Si des agglomérats commencent à se former alors que le milieu est encore réactif, il est possible d'obtenir des objets d'environ 10µm bien dispersés, certes non sphériques mais relativement réguliers. La croissance s'étant poursuivie après l'agglomération la surface est plus ou moins lissée et il n'est pas évident de déterminer le nombre de particules qui ont formé l'agglomérat initial, il semble inférieur à la dizaine. Toutes choses égales par ailleurs, la fonction reliant la taille des objets à la vitesse d'agitation passe par un maximum.



**Figure 18. Exemple d'objets résultant d'agglomération contrôlée par l'agitation.**

#### **4. Perspectives :**

Je mentionne ici les études que je compte poursuivre et/ou développer en les articulant autour de trois axes :

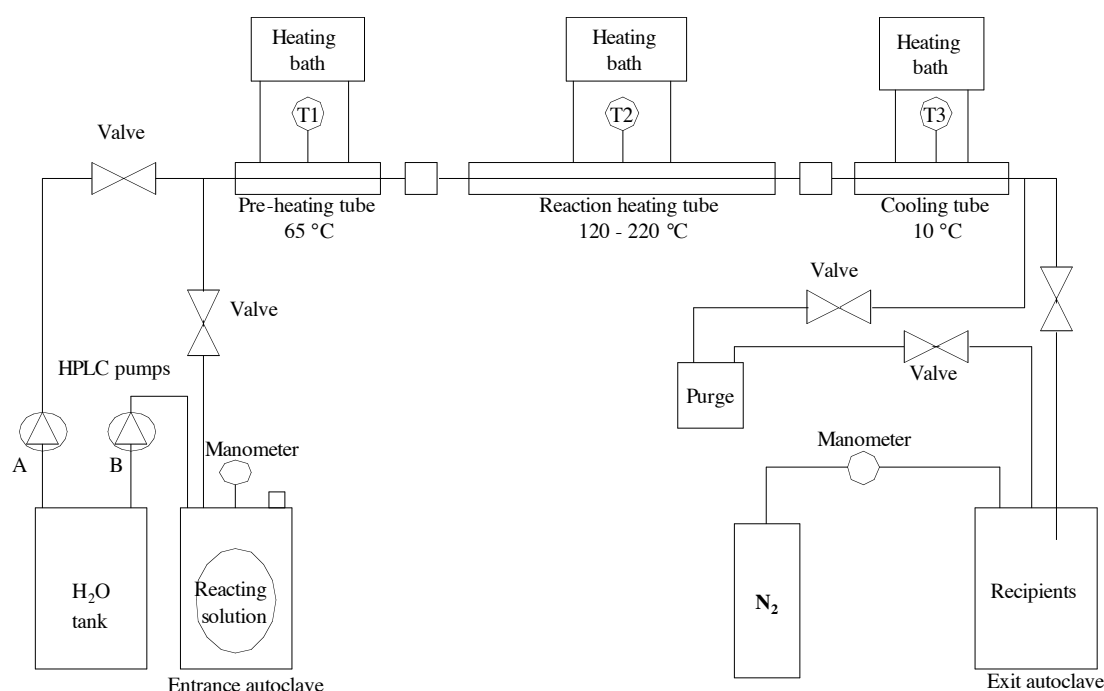
##### **Généralisation des systèmes utilisant la décomplexation d'ammoniac.**

La décomplexation de l'ammoniac, que j'ai appliquée aux cas de la précipitation d'hydroxyde de nickel, cobalt et zinc peut-être généralisée et approfondie. Il s'agit déjà d'étudier d'autres éléments et en particulier le cuivre et de transférer à ce système la même méthode que celle appliquée au nickel (ce qui inclut l'effet du tensioactif). Mais surtout l'idée serait de se donner les moyens de découpler et comparer le seul effet de décomplexation thermique de l'effet d'évaporation d'ammoniac. La connaissance des réactivités et des cinétiques doit permettre d'envisager l'obtention de phases mixtes (comme cela a été partiellement vu pour les hydroxyde de nickel et cobalt) ou de dopage (notamment dans ZnO). A l'instar de l'étude sur la précipitation homogène de sulfure de zinc par décomposition de thioacétamide, il est possible d'imaginer d'injecter lentement un dopant pendant la formation de l'oxyde de zinc. Entre le contrôle de la température, du pH et des quantités de réactifs et d'ammoniac dans le système il existe suffisamment de leviers pour ajuster les réactivités relatives en cas de mélange d'éléments différents, afin d'imposer une précipitation simultanée ou au contraire de les rendre successives. Il est également important de noter que l'ammoniac évaporé pourrait parfaitement être recyclé dans un procédé industriel. Enfin ce procédé peut permettre dans certains cas de partir d'un hydroxyde ou même de l'oxyde, et revient alors à le recristalliser et le remettre en forme à l'échelle nanométrique ou submicronique. On a alors un procédé permettant d'améliorer des produits, et qui limite les rejets tout en permettant le recyclage de l'ammoniac utilisé (voire de l'eau).

##### **Amélioration de la méthodologie des études de transformation d'amorphe.**

Jusqu'à présent je me suis surtout focalisé sur l'effet d'un saut de pH pour induire la cristallisation, comme cela a été vu pour la boehmite. Toutefois grâce à un réacteur tubulaire continu le laboratoire est équipé pour étudier l'effet d'un saut de température, avec gradient contrôlé. Il existe un certain nombre d'amorphes (hydroxydes d'aluminium ou de titane par exemple) où le passage brutal de la température ambiante à des températures de l'ordre de 150°C peut induire une cristallisation (ou une pré-cristallisation) significative même pour des temps de passage assez brefs (20mn maximum avec notre équipement). l'intérêt principal de

l'équipement réside dans le faible diamètre des tubes et donc la forte surface d'échange, assurant un chauffage rapide et homogène en volume. En outre des études paramétriques sur la température, le temps de passage et aussi le gradient de température (modifiable via le débit de l'huile dans la double enveloppe) permettront d'extraire les données cinétiques relatives aux cristallisations, si du moins elles sont suffisamment rapides. A noter que même une cristallisation incomplète (en surface seulement, par exemple) peut avoir un impact sur la qualité du produit fini, après d'autres étapes de cristallisation ou calcination. Le contrôle fin de cette étape peut donc s'avérer crucial dans certains procédés.



**Figure 19. Schéma du réacteur tubulaire pour cristallisation d'amorphes en continu.**

### Généralisation des études de réactivité des $M(DS)_2$ .

Dans le cas de la précipitation d'(hydr)oxyde par voie homogène, cette généralisation est déjà en cours pour le procédé de décomplexation d'ammoniac. Je compte reprendre également la méthode de Yada (dodécylsulfate et décomposition de l'urée) déjà appliquée par Liu au cas du nickel. En effet le fait de partir de tensioactif fonctionnalisé pourrait amener de nouveaux effets de contrôle morphologique, surtout que l'on pourrait s'en servir comme point de départ de systèmes que l'on enrichirait progressivement en sels pour changer la portée des interactions électrostatiques (Yada et Liu partent d'une quantité de sels déjà importante, en l'absence de fonctionnalisation).



Dans le cas de précipitation d'(hydr)oxyde par addition de base (ou double-jet): mon objectif serait de vérifier l'effet de pH local sur un autre système, par exemple le système cuivre déjà amorcé lors d'un stage.

En ce qui concerne les réactions de réduction: la modification de la réactivité induite par la fonctionnalisation mérite sans doute une étude détaillée. Je pense que je choisirai le nickel ou le cuivre et quelques voies chimiques de réduction bien référencées pour faciliter les comparaisons (hydrazine ou hydrures).

### ***Quelques considérations sur les dopages et composés mixtes.***

Au cours de certaines études mentionnées dans ce document, il est apparu que la précipitation des hydroxydes ou oxydes mixtes ne pouvait pas se déduire directement du comportement des phases pures.

Le cas du germanate d'hafnium en est l'exemple le plus frappant, puisqu'un amorphe à stoechiométrie 1:1 est préférentiellement coprécipité. Comme dans cet exemple, il est vraisemblable que de nombreux systèmes mixtes admettent une spéciation en solution faisant intervenir les deux éléments dans des espèces polynucléaires...mais il n'existe pas de monographie de référence pour traiter des systèmes mixtes, comme le fait l'ouvrage de Baes et Messmer pour l'hydrolyse de cations en solution de systèmes simples. Même dans les cas où on peut avoir une continuité de composition dans le précipité (amorphe ou cristallisé), on n'observe pas forcément de continuité morphologique ou de contrôle de taille, ce qui a été vu dans les hydroxydes mixtes de nickel et cobalt obtenus par couplage DS-NH<sub>3</sub> où la transition entre phase  $\beta$  et  $\alpha$  avec DS intercalé est assez nette autour d'une composition bien définie. De manière plus subtile une telle transition abrupte avait aussi été détectée pendant ma thèse dans les ferrites mixtes de cobalt et de zinc, où toutes choses égales par ailleurs à partir d'un certain taux de cobalt par rapport au zinc (vers 50%) les particules obtenues étaient plus petites et moins bien cristallisées, ce qui se traduisait par une brusque variation de certaines propriétés magnétiques.

Un dopage entre 1 et 5% peut suffire pour modifier les conditions de cristallisation, la taille, la morphologie et les caractéristiques multi-échelles éventuelles des particules finales par rapport au cas pur. On peut citer quelques exemples venant de nos propres observations, en accord avec des données de la littérature. L'introduction d'un dopant comme V ou Fe lors de la précipitation de l'oxyhydroxyde de titane amorphe change les températures de calcination en anatase ou rutile. L'introduction de cobalt dans la précipitation de ZnO ne permet plus d'obtenir les formes étoilées dans les mêmes conditions. Les changements potentiellement

induits par le dopant sont multiples: la structure de l'amorphe éventuel et donc sa réactivité peuvent être modifiées, l'objet qui cristallise peut incorporer le dopant qui peut ou bien ralentir la croissance de certaines faces ("empoisonnement") ou bien l'accélérer (site de nucléation 2D préférentiel) et changer ainsi la morphologie, le "dopant" peut former des phases particulières, seul ou avec l'élément majoritaire, qui peuvent modifier aussi bien la nucléation (germes) que la croissance.

Ainsi chaque composition et chaque système choisis pour la précipitation constituent un cas particulier, dont il est difficile de prévoir finement le comportement à partir de conditions dites "voisines". La richesse de ces systèmes de co-précipitation reste à explorer.

## **5. Conclusion**

Sur le plan expérimental, les systèmes de précipitation en solution aqueuse offrent une grande variété de moyens pour obtenir de façon contrôlée des objets multi-échelles en intégrant des contraintes environnementales et des objectifs industriels de rendement et robustesse. De nombreuses applications peuvent tirer profit de l'aspect multi-échelles de ces matériaux et de leurs architectures plus ou moins complexes. Au-delà d'une démarche certes systématique mais qui est restée très souvent qualitative, il est possible d'intégrer des compétences en formant une chaîne depuis le génie des procédés jusqu'à l'analyse d'image afin de proposer à terme une « vraie » modélisation des mécanismes de formation de ces objets, qui pour l'instant relève plutôt de la description littéraire dans les publications. C'est l'objectif que je me fixe pour faire évoluer ma recherche, objectif d'autant plus réaliste que les compétences existent dans mon entourage notamment via mes collaborations avec le Centre des Matériaux et le Centre de Morphologie Mathématique de l'Ecole des Mines de Paris.

## 6. Références

1. Matijevic, E., Preparation and Characterization of Well Defined Powders and their Applications in Technology. *Journal of the European Ceramic Society* **1998**, 18, 1357-1364.
2. Matijević, E., Preparation and Properties of Uniform Size Colloids. *Chemistry of Materials* **1993**, 5, 412-426.
3. Hocheplied, J. F.; Ilioukhina, O.; Berger, M. H., Effect of the mixing procedure on aluminium (oxide)-hydroxide obtained by precipitation of aluminium nitrate with soda. *Materials Letters* **2003**, 57, (19), 2817-2822.
4. Hocheplied, J. F.; Nortier, P., Influence of precipitation conditions (pH and temperature) on the morphology and porosity of boehmite particles. *Powder Technology* **2002**, 128, (2-3), 268-275.
5. Coudun, C.; Grillon, F.; Hocheplied, J. F., Surfactant effects on pH-controlled synthesis of nickel hydroxides. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, 280, (1-3), 23-31.
6. Oliveira, A. P. A.; Hocheplied, J. F.; Grillon, F.; Berger, M. H., Controlled precipitation of zinc oxide particles at room temperature. *Chemistry of Materials* **2003**, 15, (16), 3202-3207.
7. Yada, M.; Hiyoshi, H.; Machida, M.; Kijima, T., Aluminium-based surfactant mesophases structurally and morphologically controlled by anions. *Journal of Porous Materials* **1998**, 5, (2), 133-138.
8. Yada, M.; Hiyoshi, H.; Ohe, K.; Machida, M.; Kijima, T., Synthesis of aluminum-based surfactant mesophases morphologically controlled through a layer to hexagonal transition. *Inorganic Chemistry* **1997**, 36, (24), 5565-5569.
9. Yada, M.; Kuroki, S.; Kuroki, M.; Ohe, K.; Kijima, T., Effect of coexisting anions on the stabilization of porous alumina templated by dodecyl sulfate assemblies. *Langmuir* **2002**, 18, (22), 8714-8718.
10. Yada, M.; Ohya, M.; Machida, M.; Kijima, T., Synthesis of porous yttrium aluminium oxide templated by dodecyl sulfate assemblies. *Chemical Communications* **1998**, (18), 1941-1942.
11. Yada, M.; Ohya, M.; Ohe, K.; Machida, M.; Kijima, T., Porous yttrium aluminum oxide templated by alkyl sulfate assemblies. *Langmuir* **2000**, 16, (4), 1535-1541.
12. Yada, M.; Mihara, M.; Mouri, S.; Kuroki, M.; Kijima, T., Rare earth (Er, Tm, Yb, Lu) Oxide nanotubes templated by dodecylsulfate assemblies. *Advanced Materials* **2002**, 14, (No 4, February 19), 309-313.
13. Liu, H.-J.; Peng, T.-Y.; Zhao, D.; Dai, K.; Peng, Z.-H., Fabrication of nickel oxide nanotubules by anionic surfactant-mediated templating method. *Materials Chemistry and Physics* **2004**, 87, 81-86.
14. Jolivet, J.-P., *De la solution à l'oxyde - Condensation des cations en solution aqueuse - Chimie de surface des oxydes*. CNRS Editions: 1994.
15. Carlach, P. Précipitation homogène ou polyphasique par décomplexation thermique : Application à la synthèse d'hydroxydes de nickel à partir de solutions ammoniacales. Ecole des Mines de Paris, Paris, 2003.
16. Hocheplied, J. F.; de Oliveira, A. P. A.; Guyot-Ferreol, V.; Tranchant, J. F., Zinc oxide pompom-like particles from temperature-driven ammonia decomplexation. *Journal of Crystal Growth* **2005**, 283, (1-2), 156-162.

17. Coudun, C.; Amblard, E.; Guihaume, J.; Hochepped, J.-F., Nanostructured particles by controlled precipitation techniques: Example of nickel and cobalt hydroxides. *Catalysis Today* **2007**, 124, (1-2), 49-54.
18. Coudun, C.; Hochepped, J. F., Nickel hydroxide "stacks of pancakes" obtained by the coupled effect of ammonia and template agent. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (13), 6069-6074.
19. Yada, M.; Kitamura, H.; Ichinose, A.; Machida, M.; Kijima, T., Mesoporous magnetic materials based on rare earth oxides. *Angewandte Chemie-International Edition* **1999**, 38, (23), 3506-3510.
20. Yada, M.; Ohya, M.; Machida, M.; Kijima, T., Mesoporous gallium oxide structurally stabilized by yttrium oxide. *Langmuir* **2000**, 16, (10), 4752-4755.
21. Yada, M.; Takenaka, H.; Machida, M.; Kijima, T., Mesoporous gallium oxides templated by dodecyl sulfate assemblies. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1998**, (10), 1547-1550.
22. Eshuis, A.; van Elderen, G. R. A.; Koning, C. A. J., A descriptive model for the homogeneous precipitation of zinc sulfide from acidic zinc salt solutions. *Colloids and Surfaces A: physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, 151, 505-512.
23. Zitoun, D.; Pinna, N.; Frolet, N.; Belin, C., Single Crystal Manganese Oxide Multipods by Oriented Attachment. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, (43), 15034-15035.
24. Hochepped, J. F.; Bonville, P.; Pileni, M. P., Nonstoichiometric zinc ferrite nanocrystals: Syntheses and unusual magnetic properties. *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104, (5), 905-912.
25. Hochepped, J. F.; Pileni, M. P., Magnetic properties of mixed cobalt-zinc ferrite nanoparticles. *Journal of Applied Physics* **2000**, 87, (5), 2472-2478.
26. Hochepped, J. F.; Pileni, M. P., Ferromagnetic resonance of nonstoichiometric zinc ferrite and cobalt-doped zinc ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2001**, 231, (1), 45-52.
27. Hochepped, J. F.; Saintavit, P.; Pileni, M. P., X-ray absorption spectra and X-ray magnetic circular dichroism studies at Fe and Co L-2, L-3 edges of mixed cobalt-zinc ferrite nanoparticles: cationic repartition, magnetic structure and hysteresis cycles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2001**, 231, (2-3), 315-322.
28. Levy, L.; Hochepped, J. F.; Pileni, M. P., Control of the size and composition of three dimensionally diluted magnetic semiconductor clusters. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, (47), 18322-18326.
29. Smit, J.; Wijn, H. P., *Les ferrites*. bibliothèque technique Philips: 1961.
30. Haneda, K.; Morrish, A. H., *J. Appl. Phys.* **1988**, 63, 4258-4260.
31. Mollard, P.; Germin, P.; Rousset, A., *Physica* **1977**, 86-88 B, 1393-1394.
32. Morrish, A. H.; Haneda, K., *J. Appl. Phys.* **1981**, 52, 2496.
33. Morrish, A. H.; Haneda, K., *J. Mag. Mag. Mat.* **1983**, 35, 105-113.
34. Néel, L., *J. Physique Rad.* **1954**, 15, 225-239.
35. Moumen, N.; Veillet, P.; Pileni, M. P., Controlled Preparation of Nanosize Cobalt Ferrite Magnetic Particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1995**, 149, (1-2), 67-71.
36. Gittleman, J. I.; Abeles, B.; Bozowski, S., *Phys. Rev. B* **9**, 3891.
37. Sappey, R.; Vincent, E.; Hadacek, N.; Chaput, F.; Boilot, J.-P.; Zins, D., *Phys. Rev. B* **56**, 14551-14559.
38. Gazeau, F.; Bacri, J. C.; Gendron, F.; Perzynski, R.; Raikher, Y. L.; Stepanov, V.; Dubois, E., *J. Mag. Mag. Mat.* **1998**, 186, 175-187.
39. Morup, S.; Topsoe, H., *Appl. Phys.* **1976**, 11, 63-66.
40. Bloch, F., *Z. Phys.* **1931**, (61), 206.

41. Rondinone, A. J.; Samia, A. C. S.; Zhang, Z. J., Superparamagnetic Relaxation and Magnetic Anisotropy Energy Distribution in CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Ferrite Nanocrystallites. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, (33), 6876-6880.
42. Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Jobbágy, M.; Regazzoni, A. E.; Blesa, M. A., Synthesis of nickel hydroxide by homogeneous alkalization. Precipitation mechanism. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 3140-3146.
43. Tadros, T. F., *Surfactants*. Academic Press: London, 1984; p 342.
44. Hébert, J. Formation et stabilité de complexes simples et mixtes de cuivre II, cobalt II, nickel II, mercure II, et indium III, avec les ligands OH<sup>-</sup> et NH<sub>3</sub>. Ph.D Thesis, Université de Laval, Laval, Canada, 1968.
45. Balencie, J.; Levy, L.; Hocheplid, J. F., Synthesis of hafnium gernanate (HfGeO<sub>4</sub>) by co-precipitation routes. *Thin Solid Films* **2007**, 515, (16), 6298-6301.
46. Lambert, P. M., *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1352.
47. Lambert, P. M.; Bryan, P. S.; Jarrold, G. S.; Towers, C. M. US Patent n°5173611. 22 Dec 1992.
48. Lambert, P. M.; Bryan, P. S.; Jarrold, G. S.; Towers, C. M., US patent n°4988880.
49. Lambert, P. M.; Bryan, P. S.; Jarrold, G. S.; Towers, C. M., US patent n°5112700.
50. Lambert, P. M.; Jarrold, G. S.; Bryan, P. S., US patent n°5698857.
51. Wang, Z. L., *Materials Today* **June 2004**, 26-33.
52. Zhang, Y.; Muhammed, M., Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions VI. Hydrolysis and hydroxo-complexes of Zn<sup>2+</sup> at 298.15 K. *Hydrometallurgy* **2001**, 60, 215-236.
53. Zhong, Q.; Matijevic, E., *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, (3), 443.
54. Wang, Z.; Qian, X. F.; Yin, J.; Zhu, Z. K., *Langmuir* **2004**, 20, 3441.
55. Swift, E. H.; Butler, E. A., Precipitation of Sulfides from Homogeneous Solutions by Thioacetamide. *Analytical Chemistry* **1956**, 28, (2), 146-153.
56. Wilhelmy, D. M.; Matijević, E., Preparation and Properties of Monodispersed Spherical-colloidal Particles of Zinc Sulphide. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I* **1984**, 80, 563-570.
57. Libert, S.; Gorshkov, V.; Goia, D.; Matijevic, E.; Privman, V., Model of Controlled Synthesis of Uniform Colloid Particles: Cadmium Sulfide. *Langmuir* **2003**, 19, 10679-10683.
58. Libert, S.; Gorshkov, V.; Privman, V.; Goia, D.; Matijevic, E., Formation of monodispersed cadmium sulfide particles by aggregation of nanosize precursors. *Advances in Colloid and Interface Science* **2003**, 100-102, 169-183.